

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR
MARTIN PARENTEAU**

**Application de l'absorptiométrie UV multi-longueurs d'onde
au dosage des détergents anioniques
dans les eaux naturelles et résiduaire.**

JUIN 1997

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement monsieur Lorenzo MARCHILDON ainsi que mon directeur, monsieur Claude DANEULT, de m'avoir proposé d'exécuter mon projet de recherche en France au sein du laboratoire de Chimie et Ingénierie de l'Environnement, ESIGEC, Université de Savoie.

Je tiens aussi à remercier les deux responsables du projet : monsieur Henri-Claude LAVALLÉE du Centre de recherches en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, et monsieur Michel MARTIN-BOUYER, professeur à l'Université de Savoie pour m'avoir accueilli au laboratoire de Chimie et Ingénierie de l'Environnement.

Je ne saurais combien remercier mon directeur de recherche, monsieur Emmanuel NAFFRECHOUX, maître de conférence, pour toute l'aide nécessaire à la réalisation du projet, ainsi que l'ensemble du personnel du laboratoire de Chimie et Ingénierie de l'Environnement. Je pense plus particulièrement, pour tous les conseils et l'aide apportée dans les différentes réalisations techniques, à monsieur Joël SUPTIL, ingénieur d'étude, monsieur Claude FACHINGER, ingénieur d'étude et monsieur Bernard FANGET, technicien. Ils ont tous contribué à ce que le projet se fasse dans un climat des plus agréable.

Je terminerai en remerciant les ministères des affaires étrangères Françaises et des affaires intérieures Québécois, pour le soutien financier apporté à la réalisation de ce projet dans le cadre du programme de coopération France-Québec de Biotechnologies appliquées à l'environnement.

RÉSUMÉ

L'analyse automatique au moyen de stations de mesure en continu de la qualité des eaux est une solution pour améliorer le traitement des eaux résiduaires ou la potabilisation des eaux naturelles. Cela nécessite la mise au point de nouvelles méthodes de détermination en continu de la concentration de polluants. Ces méthodes doivent présenter des caractéristiques analytiques comparables aux méthodes normalisées mais aussi une simplicité et une fiabilité d'exécution. Les détergents anioniques aromatiques sont des composées présents en concentration importante dans les rejets industriels et domestiques où ils représentent une nuisance importante pour leur traitement. Dans les pâtes et papiers, en désencrage, les détergents sont essentiels à l'étape de la flottation, avec la fermeture des circuits d'eau, l'accumulation des détergents dans le circuit est possible. L'objectif de cette étude est de proposer et d'évaluer une méthode de détermination de la concentration de ces détergents par spectroscopie d'absorption ultraviolette. La méthode repose sur un traitement mathématique multi-longueur d'onde du spectre d'absorbance UV de l'échantillon. Elle a été développée par essais d'ajouts dosés dans des eaux naturelles, dans un effluent domestique synthétique, dans des eaux usées urbaines traitées ainsi que dans des eaux grises clarifiées. La méthode a été validée par comparaison des résultats du dosage UV des détergents anioniques contenus dans des eaux usées avec les valeurs obtenues selon la méthode normalisée au bleu de méthylène (EN 903). Les résultats de la méthode spectroscopique sont comparables à ceux de la méthode normalisée tant au niveau des valeurs de concentration qu'au niveau des

caractéristiques principales (précision, sensibilité, limite de détection). Ses principaux avantages sont la facilité de mise en oeuvre, sa rapidité d'obtention des résultats et de son faible coût, en font une méthode applicable au contrôle en continu par intégration au logiciel de traitement du signal d'un dispositif absorptiométrique UV à barrette de photodiodes et cellule à circulation.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-------------|
| REMERCIEMENTS | i |
| RÉSUMÉ | ii |
| TABLE DES MATIÈRES | iv |
| LISTE DES TABLEAUX | viii |
| LISTE DES FIGURES | ix |
| CHAPITRE I INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE II LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV | 3 |
| 2.1 Principe de la spectroscopie | 3 |
| 2.2 La loi de Beer-Lambert | 5 |
| 2.3 Absorption ultraviolette | 6 |
| 2.4 Analyse spectrale | 8 |
| 2.4.1 Méthode à deux longueurs d'onde | 8 |
| 2.4.2 Correction de Allen | 9 |
| 2.4.3 Méthode dérivée | 9 |
| 2.4.4 Méthodes multi-composants | 10 |
| 2.4.4.1 Méthodes matricielles | 10 |
| 2.4.4.2 Les autres méthodes | 11 |
| 2.4.4.3 Méthodes polynomiales | 12 |
| 2.5 L'analyse en continu des eaux et effluents | 12 |
| 2.6 L'absortiométrie UV multi-longueurs d'onde en continu : description d'un capteur UV à barrette de photodiodes | 14 |
| 2.6.1 La source lumineuse | 14 |
| 2.6.2 Cellule à circulation autonettoyante par ultrasons | 15 |
| 2.6.3 Le polychromateur et le détecteur | 15 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE III APPLICATION DÉVELOPPÉE | 18 |
| 3.1 Les détergents | 18 |
| 3.2 La composition des détergents | 19 |
| 3.2.1 Les agents tensio-actifs | 19 |
| 3.2.1.1 La classification des agents tensio-actifs | 20 |
| 3.2.1.2 Les anioniques | 21 |
| 3.2.1.3 Les cationiques | 22 |
| 3.2.1.4 Les amphotériques | 22 |
| 3.2.1.5 Les non-ioniques | 22 |
| 3.2.2 Les agents de renforcement | 23 |
| 3.2.3 Les solvants | 23 |
| 3.2.4 Les additifs spécialisés | 24 |
| 3.3 Les méthodes analytiques des alkylbenzènes sulfonates | 24 |
| 3.3.1 Chromatographie en phase gazeuse | 24 |
| 3.3.2 Analyses colorimétriques | 25 |
| 3.3.3 Analyse par titration | 26 |
| 3.3.4 Analyse par infrarouge | 26 |
| 3.3.5 Analyse par RMN | 26 |
| 3.3.6 Analyse par spectroscopie d'absorption | 27 |
| CHAPITRE IV MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE | 29 |
| 4.1 La méthode proposée | 29 |
| 4.1.1 Réactifs utilisés | 29 |
| 4.1.2 Matériel utilisé | 30 |
| 4.2 Mode opératoire | 30 |
| 4.2.1 Établissement de la courbe d'étalonnage | 30 |

| | | |
|---|---|----|
| 4.2.2 | Analyse des échantillons | 30 |
| 4.3 | Mise au point de la méthode de calcul de la concentration en DBS | 31 |
| 4.3.1 | Ajouts dosés dans un effluent synthétique | 31 |
| 4.3.2 | Ajouts dosés dans les eaux naturelles et résiduaires | 31 |
| 4.4 | Validation de la méthode | 31 |
| CHAPITRE V RÉSULTATS ET DISCUSSION | | 32 |
| 5.1 | Le dodécylbenzène sulfonate (DBS) | 32 |
| 5.2 | Étalonnage de la méthode avec le dodécylbenzène sulfonate | 33 |
| 5.3 | Ajouts de DBS dans un effluent domestique synthétique | 34 |
| 5.4 | Interférence dues aux M.E.S. | 37 |
| 5.5 | Ajouts de DBS dans une eau naturelle de surface | 38 |
| 5.6 | Ajouts de DBS dans une eau résiduaire urbaine traitée | 41 |
| 5.7 | Description de la méthode de référence au bleu de méthylène | 42 |
| 5.8 | Dosage des détergents anioniques dans les eaux usées | 43 |
| 5.8.1 | Les effluents industriels de stations de lavage automobile | 43 |
| 5.8.2 | Récapitulation de la méthode de traitement du spectre | 45 |
| 5.8.3 | Les effluents urbains après épuration | 45 |
| 5.8.4 | Les eaux de stations d'épuration à boues activées | 47 |
| CHAPITRE VI APPLICATION DE LA MÉTHODE UV EN PÂTES ET PAPIERS | | 49 |
| 6.1 | Les eaux grises résultant de la flottation lors du désencrage | 49 |
| 6.2 | Description des conditions de désencrage | 50 |
| 6.3 | Application industrielle | 52 |
| 6.4 | Étalonnage de la méthode avec l'acide gras polyoxyalkylène glycol éther | 53 |
| 6.5 | Ajouts de PGE dans un rejet clarifié d'eau grise | 54 |

| | |
|--------------------------------|-----------|
| CHAPITRE VII CONCLUSION | 56 |
|--------------------------------|-----------|

| | |
|------------------------------------|-----------|
| CHAPITRE VIII BIBLIOGRAPHIE | 58 |
|------------------------------------|-----------|

ANNEXES

| | |
|--|--|
| I- NORME EUROPÉENNE SABM | |
| II- NORME INTERNATIONALE DE L'ÉTALONNAGE | |
| III- CELLULE À CIRCULATION À ULTRASON | |
| IV- VALEURS DE L'ÉTALONNAGE UV | |
| V- RÉSULTATS DES DOSAGES DE SAMB ET PAR LA MÉTHODE UV | |
| VI- DBS ET NONIDET | |
| VII LES ULRASONS COUPLÉS À L'ABSORPTION UV | |

1 La Sonochimie

1.1 Application des ultrasons au traitement des eaux

1.2 Le phénol

1.3 Dégradation sonochimique du phénol

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Catégorie d'agents tensio-actifs | 23 |
| 5.1 | Composition d'une eau de surface | 38 |
| 5.2 | Relation entre concentration en LAS calculée par UV et [MBAS] pour différents échantillons de stations de lavage automobiles | 43 |
| 6.1 | Relation entre la concentration en DBS calculée par UV et [MBAS] pour différents échantillons de flottation | 51 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Spectre électromagnétique | 3 |
| 2.2 | Niveau d'énergie lors d'excitation électronique | 4 |
| 2.3 | Correction de Allen | 9 |
| 2.4 | Schéma du capteur UV à barrette de photodiodes | 14 |
| 3.1 | Micelle | 19 |
| 5.1 | Spectre UV du dodécylbenzène sulfonate (DBS) (1000 µg/l) en cuve de 5 cm | 32 |
| 5.2 | Courbe d'étalonnage du DBS à 223 nm en cuve de 5 cm | 33 |
| 5.3 | Décomposition de spectre d'absorbance de DBS (1000 µg/l) en solution dans un effluent domestique synthétique | 35 |
| 5.4 | Ajouts dosés de DBS dans un effluent domestique synthétique | 37 |
| 5.5 | Décomposition du spectre d'absorbance d'une eau naturelle contenant 1000 µg/l de DBS, (cuve de 5 cm) | 39 |
| 5.6 | Ajouts de DBS dans une eau naturelle | 40 |
| 5.7 | Ajouts de DBS dans une eau résiduaire urbaine épurée | 41 |
| 5.8 | Spectre UV du Nonidet | 44 |
| 5.9 | Corrélation entre MBAS et détermination UV des détergents anioniques aromatiques dans des effluents urbains traités | 46 |
| 5.10 | Bilan 24 heures de concentration en détergents | 48 |
| 6.1 | Spectre UV du DTPA et du silicate de sodium | 52 |
| 6.2 | Spectre UV du l'acide gras PGE | 52 |
| 6.3 | Courbe d'étalonnage du PGE | 53 |
| 6.4 | Ajouts dosés de PGE dans une eau grise clarifiée | 54 |

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'eau est l'un des éléments les plus précieux pour le maintien de la vie. Cette ressource semblait inépuisable, au début du siècle. La révolution industrielle nous a appris, en polluant plusieurs lacs et rivières avec des rejets de toutes sortes, que la ressource en eau est limitée. Par chance, les gens sont de plus en plus sensibilisés au problème de gestion de l'eau. Depuis une trentaine d'années, des lois sur l'environnement sont en vigueur dans la plupart des pays industrialisés et limitent les déversements de polluants dans le milieu naturel.

Pour améliorer le traitement des eaux résiduaires ou naturelles, il est indispensable de connaître la nature et la teneur de la pollution. Il existe des méthodes d'analyses de paramètres globaux (DCO, DBO₅, COT) ou de polluants spécifiques. Il faut, dans la plupart des cas, procéder à un prélèvement manuel ou automatisé d'échantillons, avant l'analyse en laboratoire selon des méthodes plus ou moins complexes et coûteuses, nécessitant un personnel qualifié, et des délais parfois importants pour l'obtention des résultats.

L'alternative consiste en une prise d'échantillon et analyse automatique au moyen de stations de mesure en continu de la qualité des eaux. L'avantage est une réponse quasi-instantanée donc une meilleure gestion des alertes et une optimisation des traitements.

Ce projet de recherche a pour but la mise au point de nouvelles méthodes de détermination en continu de la qualité des eaux. Ces méthodes doivent présenter des caractéristiques analytiques comparables aux méthodes normalisées, mais doivent également pouvoir répondre aux exigences du contrôle en continu (simplicité, fiabilité...).

Les détergents anioniques aromatiques sont des composés présents en concentration importante dans les rejets industriels et domestiques. N'étant pas tous facilement biodégradables, ils constituent une nuisance importante pour le traitement des eaux résiduaires (par réduction des transferts gazeux) (1) et une toxicité induite dans les eaux naturelles (2).

L'objectif de cette étude est de proposer et d'évaluer une méthode de détermination de la concentration des détergents les plus utilisés, les anioniques aromatiques.

La méthode doit pouvoir être appliquée à une mesure en continu. La spectroscopie d'absorption ultraviolette est à ce titre une technique intéressante en raison de l'absorbance UV de ces molécules et des récents développements des détecteurs à photodiodes. Un capteur optique à barrette de photodiodes et à cellule à circulation, auto-nettoyante par ultrasons, développé au laboratoire C.I.E., permettra l'application de cette méthode au suivi de la concentration en détergents anioniques aromatiques dans les eaux naturelles, résiduaires ou dans les circuits d'eau fermés.

CHAPITRE II

LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV

La spectroscopie d'absorption est utilisée depuis des années pour diverses applications analytiques. Elle possède des avantages très intéressants, comme un temps d'analyse réduit, un faible coût et est une méthode non destructrice des composés analysés. Grâce aux récents développements des dernières années, tant mathématiques qu'informatiques pour l'analyse des résultats, il est possible de mesurer la concentration de polluants spécifiques dans des solutions complexes telles que les eaux résiduaires. Elle doit malgré tout souvent être couplée avec d'autres méthodes pour obtenir des résultats optimaux.

2.1 Principe de la spectroscopie

La spectroscopie est un terme général pour l'étude qualitative et quantitative des transitions entre différents niveaux d'énergie des électrons, dans les atomes ou les molécules, qui provient de l'absorption d'énergie et/ou résulte de l'émission d'énergie (3).

La spectroscopie optique est le phénomène permettant d'observer et de quantifier de l'énergie sous forme lumineuse, dans les régions du spectre électromagnétique, dans plusieurs domaines de longueurs d'ondes : Rayons X, UV, visible, infrarouge, etc.

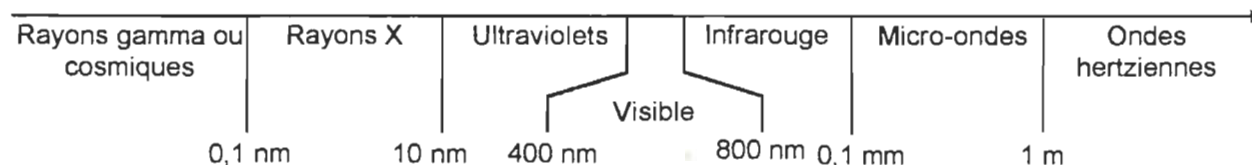


FIGURE 2.1 Spectre électromagnétique

La région du spectre exploitée dans cette étendue couvre une partie de l'ultraviolet (UV), soit de 200 nm à 300 nm. En raison de la nature des composés à doser, le travail réalisé repose sur la spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Chaque molécule possède sa propre énergie (électronique, vibrationnelle et rotationnelle). L'énergie électronique de la molécule peut être modifiée lors d'absorption d'énergie émise par une source. Les électrons de valence passent de leur état fondamental (σ , p ou π) à l'état excité (antiliante σ^* ou π^*) (4).

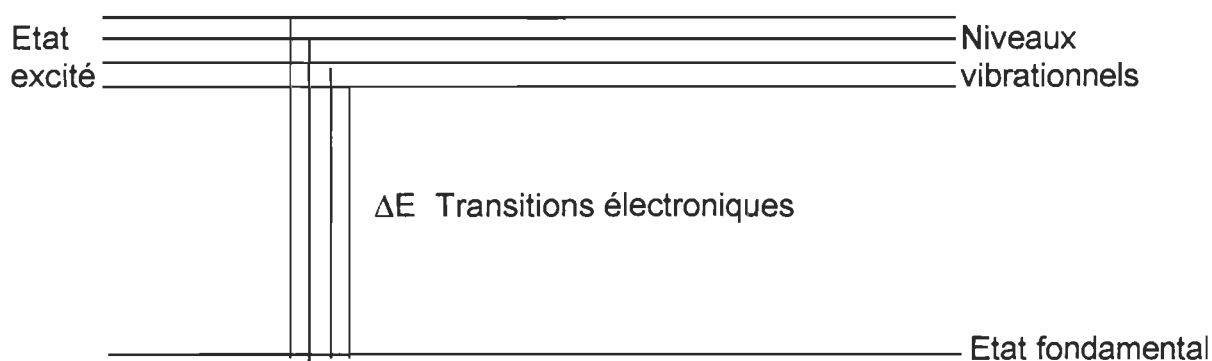


FIGURE 2.2 Niveau d'énergie lors d'excitation électronique

Les composés organiques pouvant absorber sont des composés insaturés possédant une double liaison entre deux atomes. Ces doubles liaisons sont formées d'électrons π . Les substituants du composé n'absorbent pas nécessairement mais déplacent la longueur d'onde d'absorption de la molécule à laquelle ils sont liés. Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

où : ΔE = différence d'énergie (J)

h = constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s

c = vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s

λ = longueur d'onde (m)

ν = fréquence (s^{-1})

2.2 La loi de Beer-Lambert

Un rayonnement électromagnétique traversant un milieu subit plusieurs modifications. Une partie du faisceau est réfléchi, une autre est absorbée et transformée en chaleur par interaction avec la matière, le reste passe à travers le milieu soumis au rayonnement. Ces interactions onde-matière sont spécifiques au rayonnement mis en jeu et à l'élément chimique soumis au rayonnement (5).

On définit la transmittance comme étant le rapport de l'intensité de la lumière transmise (I) sur l'intensité de la lumière incidente (I_0) :

$$T = I / I_0$$

L'expression de l'absorbance est :

$$A = \log (I_0 / I) = - \log T$$

La relation de Beer-Lambert fait état d'une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du soluté à une longueur d'onde précise :

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon l c$$

où ϵ : absorptivité (L / mole cm)

l : longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm)

c : concentration molaire du soluté (mole / L)

Les intensités I et I_0 sont mesurées simultanément ou successivement selon le matériel employé (spectrophotomètre à simple ou à double faisceau). La mesure de I_0 se fait à l'aide d'un "blanc" qui permet de tenir compte de la fraction du rayonnement absorbé et/ou réfléchi par la cuve et le solvant (3-5).

La loi de Beer-Lambert ne s'applique en tant normal que pour un seul constituant en solution. Le constituant absorbera une quantité de la lumière à plusieurs longueurs d'onde. Ces valeurs sont représentées par un graphique que l'on nomme spectre, donnant l'absorbance en fonction des longueurs d'onde.

2.3 Absorption ultraviolette

L'eau est le solvant des constituants à doser puisque les développements sont orientés au contrôle de la qualité des eaux des effluents. Il est polaire et masque toutes les transitions électroniques $n-\pi^*$. Les spectres d'absorbance UV apparaissent en larges bandes : Les molécules en solution associées au solvant ne peuvent avoir de rotation, les vibrations peuvent être partiellement modifiées (4). Ceci a longtemps limité l'application de l'absorption ultraviolette car, pour le spectre d'une solution de plusieurs composés, les bandes se superposent et ne forment plus que des épaulements difficilement exploitables. C'est à l'aide de méthodes mathématiques de traitement du signal, telles que comme les méthodes matricielles multi-longueurs d'onde, et avec le développement des micro-ordinateurs (gestion rapide des valeurs) que l'exploitation du spectre d'absorbance UV a pu conduire au regain d'utilisation de cette technique.

C'est au cours des trente dernières années que la spectroscopie ultraviolette s'est développée pour l'analyse de l'eau. La spectroscopie d'absorbance UV a tout d'abord permis de quantifier globalement la matière organique dissoute des eaux résiduaires domestiques. Cette matière organique contient des substances humiques, des acides carboxyliques, des acides aminés libres et combinés, des hydrates de carbone ainsi qu'un ensemble complexe de composés à l'état de traces. L'absorbance à une seule longueur d'onde, 254 nm, était principalement utilisée pour des raisons technologiques (faible coût des lampes basse pression à vapeur de Hg) et pratiques (domaine de longueurs d'onde d'absorbance de la matière organique). Par la suite les premières corrections ont utilisé l'absorbance à 500 nm pour tenir compte de la turbidité du milieu. Les nombreux interférents comme les matières en suspension, les nitrates, les chlorures, etc, absorbent aussi dans l'UV. Il a été montré qu'il était nécessaire d'utiliser des facteurs de correction tels que rapport d'absorbances, calcul d'aire ou de la pente du spectre.

Par la suite, l'absorption UV a surtout été utilisée pour la quantification des nitrates dans les eaux naturelles. Le maximum d'absorbance des nitrates fut déterminé à 194 nm par Scheibe en 1926. Hoather dosait les nitrates dans les eaux en se servant de l'absorbance à 210 nm. Il devait corriger la valeur d'absorbance, à cause de la présence de matière organique, en lui soustrayant 4 fois la valeur d'absorbance de 275 nm. Goldman a modifié cette méthode en utilisant l'absorbance à 220 nm et avec une correction de 2,5 fois la valeur mesurée à 275 nm. Il a, de plus, rajouté un facteur différent selon chaque type d'eau. Par la suite, c'est à l'aide de méthodes multi-longueurs d'onde que la caractérisation des nitrates et d'autres constituants en solution aqueuse a été rendu possible (4). Toutes ces nouvelles méthodes ont pour but de s'affranchir des interférences de la matière organique dissoute ou en suspension, principale cause de déformation du spectre, rendant complexe son exploitation, en vue de déterminer la concentration d'un autre constituant absorbant dans l'ultraviolet.

2.4 Analyse spectrale

Si l'évaluation de la concentration d'un composé en solution dans l'eau pure est aisée, il en est autrement lorsque le composé se trouve dans un milieu complexe comme les eaux naturelles ou résiduaire. Il est alors nécessaire de recourir à une méthode mathématique de traitement du signal.

2.4.1 Méthode à deux longueurs d'onde

Une des méthodes simple d'exploitation du spectre est celle utilisant deux longueurs d'onde. Vacher et Lortie, en 1943, ont utilisé le principe d'addition des absorbances des composés à une longueur d'onde donnée : $aA = aA_1 + aA_2$. Avec l'absorbance mesurée à une autre longueur d'onde : $cC = cC_1 + cC_2$, les coefficients spécifiques du fond spectral et du composé à analyser (A_1 et C_1 , pour le composé, A_2 et C_2 , pour le fond spectral) peuvent être calculés.

aA et cC sont les valeurs d'absorbance de la solution étudiée mesurées aux deux longueurs d'onde λ_m et λ_1 .

Si $K = cC_1 / aA_1$

$K' = cC_2 / aA_2$, alors :

$$aA_1 = (K' aA - cC) / (K' - K)$$

Le choix des longueurs d'onde est très important. Elles doivent être significativement différentes en raison de la largeur des bandes d'absorption et de leur recouvrement. Il n'en demeure pas moins que le fond spectral est difficile à estimer (4).

2.4.2 Correction de Allen

En 1950, M. W. Allen a établi une méthode pour déduire l'absorbance d'un constituant dans un mélange complexe. En utilisant trois longueurs d'onde, il est possible de soustraire le fond spectral à l'absorbance du constituant. Cette méthode est valable et fonctionne lorsque le fond spectral est linéaire dans la région où le constituant absorbe, donc seulement lorsque la bande d'absorbance du constituant est étroite (5 nm maximum). Les longueurs d'onde choisies sont les deux minimums de la bande d'absorbance et son maximum. La différence d'absorbance (à la longueur d'onde du maximum) entre la droite passant par les deux minimums et le maximum représente celle du produit.

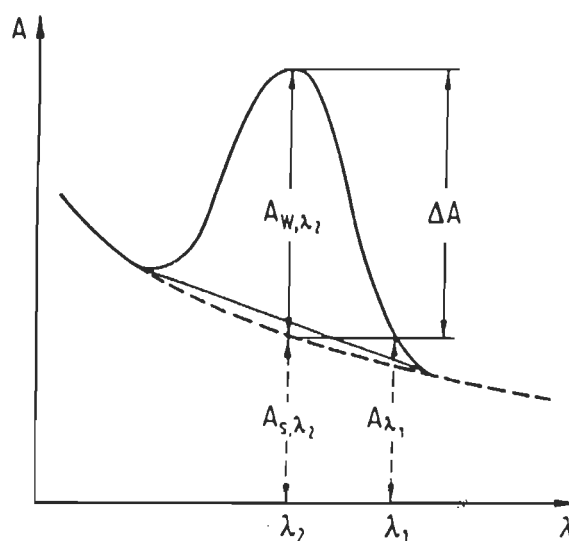


FIGURE 2.3 Correction de Allen (4)

2.4.3 Méthode dérivée

La spectroscopie dérivée est une autre méthode de correction. A chaque longueur d'onde la dérivée de l'absorbance est calculée selon :

$$dA / d\lambda, d^2A / d\lambda^2, \dots d^n A / d\lambda^n = f(\lambda)$$

C'est en 1920 que Rutherford a développé cette technique pour interpréter le signal de spectroscopie de masse. Cette méthode facilite l'interprétation du spectre en rendant plus évident les épaulements et les points d'inflexion. Les constituants d'un mélange complexe sont mieux individualisés. La position du maximum d'une bande est le point d'annulation de la dérivée première, alors que les épaulements sont les points d'annulation de la dérivée seconde.

Le problème majeur posé par la spectroscopie dérivée, est celui du bruit de fond : la faible absorbance du bruit est amplifiée par rapport aux bandes réelles. Malgré cela, la spectroscopie dérivée est très utilisée, aussi bien en analyse des gaz, analyse inorganique, organique ou des milieux biologiques et des eaux naturelles et résiduaires. La présence de polluants comme les phénols et l'aniline peut être mise en évidence dans des eaux résiduaires (6).

2.4.4 Méthodes multi-composants

Le couplage des spectrophotomètres et des microprocesseurs permet un calcul rapide des spectres dérivés mais aussi le développement des méthodes de traitement numérique et de l'analyse multi-composants. Il existe de nombreuses méthodes aussi nous n'en exposerons que quelques-unes. Elles ont toutes pour objectif de déterminer les concentrations de p composants en mélange à partir des spectres d'absorbance de chacun des produits purs (constituant la matrice d'étalonnage) (7).

2.4.4.1 Méthodes matricielles

Ces méthodes d'analyse peuvent être basées sur le calcul matriciel. En utilisant la loi de Beer-Lambert, nous obtenons une matrice pour n composants :

$$A_1 = k_{11}C_1 + k_{12}C_2 + \dots + k_{1n}C_n$$

$$A_2 = k_{21}C_1 + k_{22}C_2 + \dots + k_{2n}C_n$$

$$\begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix}$$

$$A_n = k_{n1}C_1 + k_{n2}C_2 + \dots + k_{nn}C_n$$

où : A_i est l'absorbance à la i ème longueur d'onde

k_{ij} est la constante de proportionnalité du j ème constituant à la i ème longueur d'onde

C_j est la concentration du j ème constituant.

Le système peut se simplifier en s'écrivant :

$$\begin{matrix} A_1 & k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} & C_1 \\ A_2 & = & k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2n} & C_2 \\ A_n & & k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} & C_n \end{matrix}$$

pour finalement en arriver à :

$$A = k c$$

Par contre, cette méthode ne tient pas compte des interactions entre les constituants dans la solution, ce que l'on retrouve dans les eaux naturelles et résiduelles (4,8).

2.4.4.2 Les autres méthodes

Il existe d'autres méthodes multi-composants comme les méthodes stochastiques qui donnent la régression linéaire sur la base de profils de bande, et qui ne nécessitent pas une connaissance des spectres des constituants purs. Les profils seront caractérisés par la position du maximum d'absorbance du

constituant étudié, par sa largeur à mi-hauteur et sa hauteur de bande. Le spectre expérimental est reconstruit par profils de bande selon des fonctions de type Gaussienne ou Lorentzienne. Malheureusement, un constituant du mélange peut donner lieu à plusieurs composantes ou l'inverse. Par conséquent, il est souvent difficile d'interpréter des résultats quantitatifs (4,8).

2.4.4.3 Méthodes polynomiales

Une autre méthode de correction consiste à estimer le fond spectral de l'échantillon analysé et à le soustraire du spectre de départ de manière à n'obtenir que l'absorbance d'un composé surnuméraire, c'est à dire de concentration ou d'absorptivité plus élevée, déformant significativement le spectre. L'estimation du fond spectral est, dans le cas des eaux naturelles ou résiduaires, souvent basée sur le principe d'interpolation polynomiale de Lagrange. Cette section sera développée à la page 34.

La plupart de ces méthodes vont permettre de doser certains polluants présents dans les eaux de façon plus rapide que les méthodes normalisées. Certaines de ces méthodes sont mises en oeuvre dans des stations de mesures en continu, utilisant un capteur UV à barrette de photodiodes, pour déterminer la concentration de certains polluants in-situ (9-12).

2.5 L'analyse en continu des eaux et effluents

L'étude de la pollution des eaux se fait principalement de trois façons : soit par un prélèvement manuel ou automatique, suivi d'une analyse en laboratoire selon des méthodes normalisées, soit in-situ et ponctuellement grâce à des méthodes dérivées (baptisées méthodes de terrain), soit par analyse en continu au moyen de stations automatiques. Il est beaucoup plus facile de gérer une pollution accidentelle ou d'optimiser un traitement d'épuration lorsque les informations sur la qualité de l'eau sont connues en temps réel. Il est par contre difficile de

disposer d'appareils de mesure directement sur le site en raison de leur coût et de la maintenance qualifiée nécessaire (10). C'est en partant de ce constat que se sont développées les recherches visant à réaliser des stations de mesure en continu de la qualité de l'eau.

L'implantation d'une station automatique a comme principal objectif d'informer d'une pollution accidentelle dans des zones sensibles (ressource pour la production d'eau potable), ou de suivre en permanence la qualité de l'eau afin d'optimiser le dispositif d'épuration.

Ces stations de mesure ont fait leur apparition dans les années 1970. Elles ont depuis considérablement évoluées en raison des améliorations technologiques. Les paramètres analysés à l'époque, toujours en vigueur aujourd'hui : (température, conductivité, pH, turbidité, la teneur en oxygène dissous, potentiel d'oxydo-réduction), sont autant de mesures qui se prêtent bien à la mesure en continu (11).

L'utilisation de la spectrophotométrie d'absorption UV est également souvent mise en oeuvre dans les stations automatiques. Bien qu'il existe des automates colorimétriques, la spectrophotométrie fut surtout utilisée pour l'estimation de la matière organique (à 254 nm). Avec le développement des méthodes d'analyses multi-composants, il est actuellement possible de déterminer la concentration en nitrate, chrome VI, phénol, ou d'estimer la quantité de matière organique par corrélation avec des paramètres globaux comme DCO ou COT (13-18).

Les limites de l'analyse absorptiométrique des eaux in-situ dépendent de la complexité du milieu à analyser renforcé par des paramètres tels que la turbidité, la couleur, le nombre de produits dissous et en suspension. Le problème principal de ces stations se situe au niveau de la cellule de mesure qui doit permettre une mesure fiable de l'absorbance (4).

2.6 L'absorptiométrie UV multi-longueurs d'onde en continu : description d'un capteur UV à barrette de photodiodes

Il existe actuellement différentes réalisations de systèmes automatiques à détecteur UV pour l'analyse de la qualité des eaux (9-12,19). Un prototype a été développé par l'équipe Chimie Analytique et Instrumentale du laboratoire de Chimie de l'Université de Savoie. Ce prototype est constitué d'un détecteur UV à barrette de photodiodes ainsi que d'une cellule à circulation autonettoyante par ultrasons, géré par un système informatique de faibles dimensions (19). Son but premier concerne la détermination de la concentration de matière organique et de nitrate dans les eaux naturelles et résiduaires. Le développement de méthodes d'analyse spectrale UV conduira à l'enrichissement de l'intelligence de ce capteur en vue de la détermination d'autres polluants, tels que les détergents.

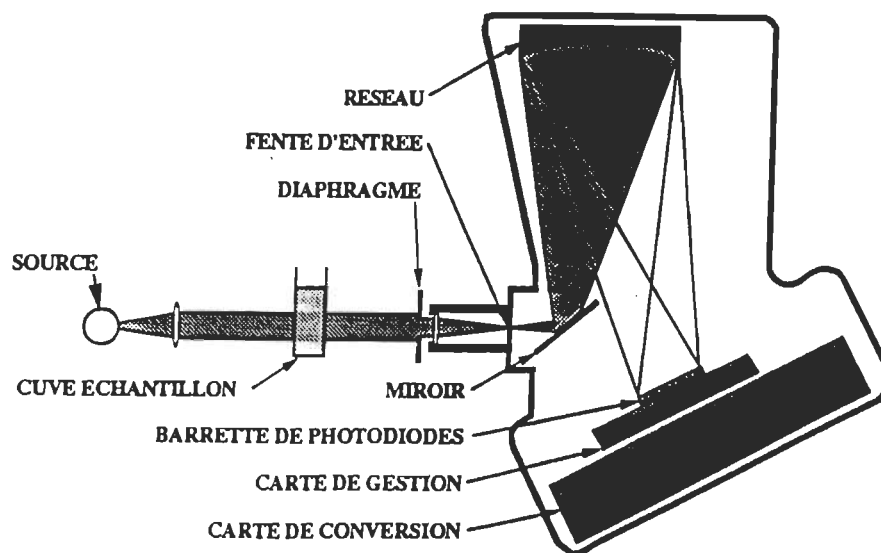


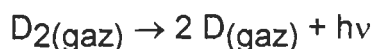
FIGURE 2.4 Schéma du capteur UV à barrette de photodiodes

2.6.1 La source lumineuse

La source lumineuse émet un spectre en continu dans la région UV-Visible (160-400 nm). Elle fournit une énergie suffisante pour exciter les électrons de

valence, une stabilité d'émission et une durée de vie suffisante (correspondant à 50 % de l'émission initiale).

La source utilisée est une lampe au deutérium Hamamatsu (L50) de 30 W. La dissociation du deutérium est accompagnée de l'émission continue d'une radiation UV (19).



Son maximum de fluctuation est de 0,5% après un temps de stabilisation de 15 minutes et de 1% à long terme.

2.6.2 Cellule à circulation autonettoyante par ultrasons

Cette cellule, permettant la mesure de l'intensité d'absorbance de l'échantillon, est constituée de deux fenêtres en quartz dont la distance les séparant est réglable (permettant de faire varier le trajet optique du faisceau lumineux dans l'échantillon). En dessous, se trouve une céramique piézoélectrique transmettant des ondes ultrasonores, afin de désorber les particules des fenêtres en quartz. La circulation de l'eau à analyser, se fait à l'aide d'une pompe péristaltique.

2.6.3 Le polychromateur et le détecteur

Le montage est composé d'un polychromateur à champ plan associé à un détecteur à barrette de photodiodes. La lumière polychromatique émise par la source traverse l'échantillon pour être ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un polychromateur. La lumière dispersée par le polychromateur est détectée par les photodiodes. La largeur de la bande détectée par une diode est fonction de la taille de la fente d'entrée du polychromateur et des dimensions physiques des diodes. Les dimensions d'une diode sont de 50 μm x 2,5 mm. Chaque diode est en fait équivalente à la fente de sortie d'un monochromateur classique. Le

nombre de diodes peut varier d'une barrette à l'autre. Dans notre cas, la barrette possède 512 diodes (Hamamatsu S3901) et permet l'acquisition d'un spectre entre 200 nm et 800nm. La résolution spectrale est de 1,17 nm par photodiode. Chaque diode, utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière, est liée à un condensateur et à une ligne de sortie commune à travers un commutateur.

Au départ, tous les condensateurs sont déchargés. Lorsqu'un flux de photons frappe le silicium d'une diode, les électrons changent de niveau d'énergie, l'électronique d'amplification conduit à la charge des condensateurs, qui sont lus à intervalle de temps qui représentent la période de mesure (chaque cycle de balayage de la barrette, représente environ 100 millisecondes) (19-21). La variation de charge des condensateurs, donc d'intensité lumineuse illuminant les photodiodes donne le spectre d'intensité reçue. La méthode de détection de signal est basée sur la technique d'adressage de pixel. Un pixel représente à la ligne de sortie, le signal d'une diode (19). La barrette de photodiodes Hamamatsu est associée à un circuit d'amplification (C4070 Hamamatsu) qui délivre un signal analogique variant de 0 à 10 V pour chacune de 512 photodiodes. L'acquisition des données est réalisée par un ensemble de cartes électroniques à micro-processeur et convertisseur A/D 14 bit, 10 kHz. Le bruit de fond est de 40 mV à 200 nm et diminue jusqu'à 7 mV vers 225 nm (19).

L'acquisition rapide des spectres est certainement l'avantage le plus connu des spectrophotomètres à barrette de photodiodes, particulièrement lorsque l'on doit faire des mesures à plusieurs longueurs d'onde. Avec un monochromateur classique, l'usure des pièces mécaniques mobiles, avec le temps, peut engendrer un problème de répétabilité du réglage de la longueur d'onde. Aucune pièce mobile n'étant utilisée pour le changement de longueur d'onde ou le balayage, l'imprécision mécanique et la dérive de la longueur d'onde en fonction du temps sont éliminées. La gamme dynamique d'un instrument est surtout affectée par le bruit de fond. Comme un spectrophotomètre à barrette de

photodiodes est moins complexe et ayant moins de surfaces optiques que les instruments traditionnels, son rendement lumineux est supérieur et son niveau de bruit plus faible.

C'est grâce à cette simplicité et cette fiabilité que le polychromateur à barrette de photodiodes et lampe au deutérium est plus apte à être utilisé sur le terrain pour une analyse en continu de terrain.

CHAPITRE III

LES DÉTERGENTS ANIONIQUES ET LEURS MÉTHODES D'ANALYSE

Les avantages et le potentiel que représente l'absorption ultraviolette mesurée à l'aide d'un capteur à barrette de photodiodes pour la caractérisation des eaux sont clairement identifiés. Les eaux naturelles ou résiduaires renferment une multitude de composés dont les détergents anioniques présents dans de nombreux cours d'eaux et rejets industriels ou urbains. En raison des nuisances importantes engendrées par ces molécules à la fois dans les stations d'épuration et dans le milieu naturel, il s'avère intéressant de développer une méthode de mesure en continu. Cette méthode pourrait aussi s'appliquer à un suivi en continu dans les circuits fermés des industries qui utilisent des détergents afin d'en prévenir une accumulation. Les détergents anioniques aromatiques, massivement utilisés en usage domestique et industriel, sont caractérisés par une bande d'absorbance intense dans l'UV. La méthode proposée repose donc sur un traitement numérique du spectre d'absorption UV des eaux et effluents.

3.1 Les détergents

Le nettoyage est l'action d'enlever un corps indésirable d'une surface. Selon la nature du corps en question, le nettoyage peut se faire par action mécanique, par solubilisation, par réaction chimique ou par action détergente en utilisant des agents tensio-actifs.

Les détergents sont utilisés sous forme de nettoyeurs domestiques ou industriels. Ils sont tous de formulation semblable mais différent de par la concentration relative des différents constituants de la formule commerciale (21).

Les détergents sont utilisés quotidiennement par mesure d'hygiène et de salubrité en usage domestique, pour différentes actions de nettoyage ou de décapage en usage industriel (industrie minière, préparation du métal avant l'application d'un apprêt, procédé de désencrage des papiers usagés lors de la flottation), comme agents mouillants (présents dans des insecticides et germicides) en utilisation agricole.

Il n'est donc pas surprenant qu'ils soient présents dans les eaux résiduaires puis dans le milieu naturel. Leurs effets sur l'environnement peuvent être importants : en eaux douces de surface, ils forment une écume permanente et une pellicule qui empêche l'oxygénation de l'eau ; ils sont de plus toxiques pour les poissons à partir de 5mg/l (6). Dans les stations d'épuration biologiques, ils perturbent la flore bactérienne, diminuent la sédimentation et la formation des floccs. Ils diminuent aussi la perméabilité du sol par modification des tensions superficielles (6).

3.2 La composition des détergents

Les détergents se composent d'agents tensio-actifs, d'agents de renforcement de solvants et d'additifs spécialisés.

3.2.1 Les agents tensio-actifs

L'agent tensio-actif est un composé organique en deux parties : une tête hydrophile associée à l'eau et une chaîne hydrophobe s'associant à la saleté. Il se forme des micelles, c'est à dire des agglomérats sphériques de molécules tensio-actives autour d'une molécule organique ou d'une particule.

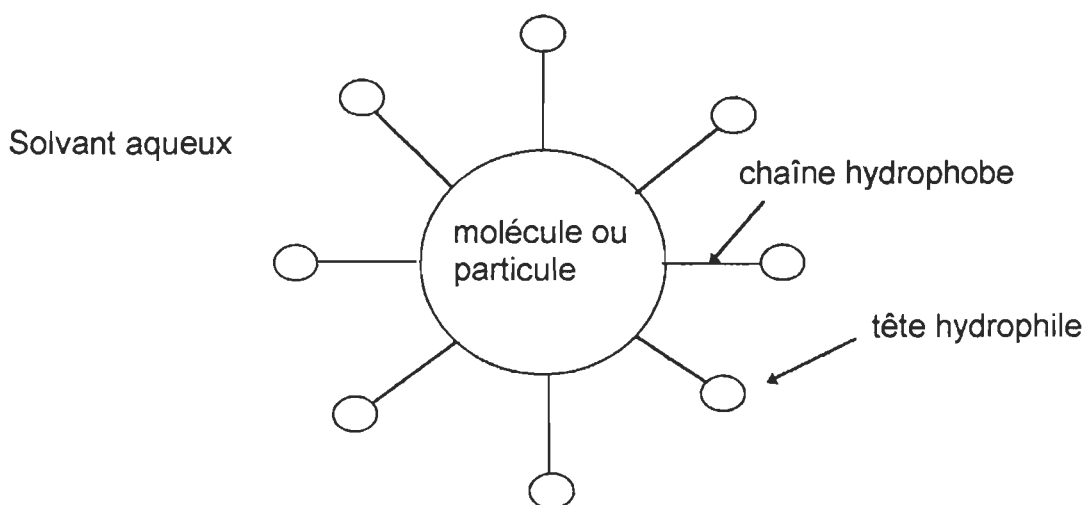


FIGURE 3.1 Micelle

Les agents tensio-actifs ont pour fonction de diminuer la tension de surface de l'eau et de faciliter le mouillage, détacher les saletés des surfaces, les solubiliser et les mettre en suspension dans la solution nettoyante.

Un détergent peut contenir plus d'un agent tensio-actif lui conférant ainsi un pouvoir moussant variable et pouvant inhiber la corrosion des métaux, modifier la viscosité ou influencer la tension de surface de solvant.

3.2.1.1 La classification des agents tensio-actifs

Les agents tensio-actifs sont classés selon leur propriété ionique dans l'eau, en composés anioniques, cationiques, non-ioniques et amphotériques.

Il existe plusieurs classements des agents tensio-actifs, Brass et Beyrodt (1935) le faisaient de manière très simple : les composés aliphatiques et les composés aromatiques. Depuis, il y a eu une très forte augmentation de la production de détergents de toutes sortes et cette classification est devenue inadéquate.

Balthazar (1951) a classé les détergents en partant de la matière première pour la fabrication des anioniques se répartissent en dérivés d'acides gras (alcools gras sulfatés, amides, esters sulfatés et sulfonés) et en dérivés d'hydrocarbones (alkylsulfonates, alkylarylsulfonates comprend les cycles comme le naphthalène, le benzène ou le toluène).

En 1957, Hintermaier a proposé une première classification en composés anionique, cationique, non-ionique, amphotérique, neutre et mélange. Ensuite un système de code dépendant du type et du groupe de détergent affinait cette classification. Ce système était par contre mal adapté pour les nouveaux détergents.

Sisley, dans la même année, a fait un classement basé sur la méthode de fabrication (produits obtenus par saponification des substances grasses, par sulfonation des amides grasses, etc). On obtenait 19 groupes contenant chacun des sous-groupes

Rosen et Goldsmith, en 1960, ont classé les détergents selon le type de charge et les éléments présents puis selon le groupement fonctionnel exemple : (anionique sans S, N ou P).

Hummel a utilisé un système de lettres et de chiffres selon l'identification des détergents par spectrométrie infrarouge.

Classification : An : Anion-active
 III : Sulfonate
 A : Aliphatique
 5 : Groupement carboxylique
 b : Groupement carboxylique estérifié

Dans les mêmes années, le Comité international de la détergence a été créé. Au troisième congrès international, un système de classification fut proposé, utilisant la nomenclature IUPAC. Ce fut Langmann et Hofmann qui proposèrent un système, qui sera simplifié au congrès suivant, pour donner une classification en cinq colonnes (une lettre et quatre chiffres).

Colonne 1 : A(anionique), C(cationique), N(non-ionique)
 Colonne 2 : constitution du groupement hydrophile
 Colonne 3 : constitution du groupement hydrophobe
 Colonne 4 : groupement fonctionnel intermédiaire
 Colonne 5 : caractère complémentaire de la partie hydrophile

| | |
|---------------------------------|-------|
| Comme exemple : Savon de sodium | A1001 |
| Monoéthanoamine alkylsulfate | A2008 |
| Dialkylsulfosuccinate de sodium | A3021 |

Il existe une autre classification, plus pratique, basée sur les produits commerciaux disponibles. C'est l'index McCutcheon, publié annuellement. Le classement se fait par ordre alphabétique des produits (22).

Quoi qu'il en soit, même si les détergents diffèrent par leur charges ioniques dans l'eau, ils possèdent un groupement hydrophobe du type résidu d'alcane et d'oléfine, résidu benzénique ou résidu naphténique

La différence des agents tensio-actifs se fait surtout au niveau du groupement hydrophile.

3.2.1.2 Les détergents anioniques

C'est en raison de leur biodégradabilité que ces agents tensio-actifs sont les plus répandus. Ils représentent près de 80 % des agents tensio-actifs utilisés. Leur groupement hydrophile propre est : H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 ,

H_2PO_4 ou H_3PO_3 . Leur neutralisation se fait par un sel de sodium, de magnésium ou bien de potassium.

Nous retrouvons donc dans cette classe des agents tensio-actifs comme : alkylsulfate, alkylbenzène sulfonate (celui du standard utilisé, dodécylbenzène sulfonate), alcane phosphate, etc.

3.2.1.3 Les détergents cationiques

Ce n'est pas la catégorie qui possède le plus de propriété de détergence, ils sont intégrés à la formule de la solution détergente pour leur pouvoir bactéricide.

Leur groupement hydrophile est très souvent un dérivé de l'ammoniaque, le n-alkyldiméthylbenzyl ammonium en est un exemple. Sa neutralisation nécessite un halogène ou un groupement CH_3O_4^- .

3.2.1.4 Les détergents amphotériques

Ce sont des agents tensio-actifs qui se comportent de façon anionique ou cationique selon le pH du milieu. Le plus connu est l'alkylaminopropionate.

En pH acide : $\text{RH}_2^+\text{CH}_2\text{COOH}$

En pH basique : $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$

3.2.1.5 Les détergents non-ioniques

Les agents tensio-actifs non-ioniques sont des acides gras éthoxylés. Leur groupement hydrophile est un oxyde d'éthylène (6).

Ces agents tensio-actifs, comme les alkylsulfonates ramifiés et les alkylphénols éthoxylés, sont peu à peu remplacés par des agents tensio-actifs plus facilement biodégradables. Les dernières tendances sont aux agents tensio-actifs biodégradables d'origine végétale, comme les polyglucosides (21).

| TABLEAU 1 : CLASSES DE TENSIOACTIFS | |
|--|--|
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ <p>Tensioactif anionique Dodécylbenzène sulfonate de sodium</p> | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ <p>Tensioactif cationique Chlorure de n-alkyldiméthylbenzyl ammonium</p> |
| $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ <p>Tensioactif non-ionique Acide gras éthoxylé</p> | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div> $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ <p>pH alcalin forme anionique</p> </div> <div> $\text{RH}_2^+\text{CH}_2\text{COOH}$ <p>pH acide forme cationique</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> $\text{RNH}_2^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ <p>pH neutre Tensioactif amphoterique Alkylaminopropionate</p> </div> |

TABLEAU 3.1 Catégories d'agents tensio-actifs (23)

3.2.2 Les agents de renforcement

Certains composés comme les sels minéraux de calcium et de magnésium contribuent à la dureté de l'eau. Les agents de renforcement ont pour rôle d'adoucir l'eau en éliminant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Cet adoucissement se fait par séquestration, échange d'ions ou par précipitation. Avec le niveau d'alcalinité que procure à l'eau les agents de renforcement, le nettoyage, la dispersion et la suspension de la saleté sont améliorés.

Les séquestrants actuels sont l'EDTA (l'acide éthylènediaminetétraacétique) et le NTA (l'acide 2, 2', 2'' - nitrilotriacétique) en mélange avec le silicate de sodium. D'autres agents ont eu leurs heures de gloire comme les sels de phosphate, mais ils sont actuellement de moins en moins utilisés à cause du phénomène d'eutrophisation engendré dans les cours d'eau. Il faut aussi noter qu'il existe des polymères acryliques qui complexent les ions calcium et magnésium. Ils sont peu dommageables pour l'environnement, mais difficilement biodégradables (21).

3.2.3 Les solvants

Ces solvants possèdent un groupement hydrophile et un groupement hydrophobe comme les agents tensio-actifs. Ils améliorent le mouillage des surfaces huileuses et augmentent la solubilité des contaminants dans la solution de nettoyage.

Il existent deux catégories de solvants : une première catégorie organique, qui comprend les distillats de pétrole, les alcools, les esters, les éthers de glycols, le n-méthyl pyrrolidone, le d-limonène, une autre catégorie constituée de dissolvants halogénés. Cependant, un bon nombre d'entre eux sont toxiques. Certains étant volatils, ils contribuent à la destruction de la couche d'ozone. Ce sont les HCFC, les hydrocarbures perfluorés, le trichloroéthane, le chlorure de méthylène, le perchloroéthylène (21,23).

3.2.4 Les additifs spécialisés

Le type d'additif dépend surtout de l'usage du détergent car un additif peut être un parfum, un anti-mousse, un inhibiteur de corrosion, un colorant, etc (21).

3.3 Les méthodes analytiques des alkylbenzènes sulfonates

Les agents tensio-actifs anioniques les plus utilisés sont de type alkylbenzène sulfonate à chaîne hydrophobe linéaire, en raison de leurs propriétés détergentes et de leur biodégradabilité importante par rapport aux autres types. Il existe plusieurs méthodes d'analyse des alkylbenzènes sulfonates. Toutes sont performantes mais nécessitent un prétraitement de l'échantillon (séparation du composé de la matrice aqueuse).

3.3.1 Chromatographie en phase gazeuse

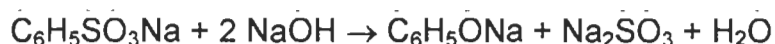
La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation. Son principe repose sur la séparation de chaque constituant du mélange selon son affinité entre la phase gazeuse et la phase stationnaire de la colonne. Le degré de séparation des composants de l'échantillon est déterminé principalement par le coefficient de partition des solutés. Ce degré de séparation est fonction des interactions des solutés avec la phase stationnaire et de la pression de vapeur. Il existe bien d'autres facteurs qui entrent en ligne de compte comme la diffusion du soluté, la vitesse du gaz, l'effet du transfert de masse, etc.

Les alkylbenzènes sulfonates (ABS) ont deux types de groupements hydrophobes. Un type provient de la formation de longue chaîne alkyl lors du

craquage de paraffine. Ces chaînes alkyls sont facilement décomposées par les bactéries présentes dans les eaux. L'autre type, provenant de source synthétique comme le propylène, contient des branches alkyls difficilement biodégradables par les bactéries. Les différences de structure chimique de ces groupements hydrophobes peuvent être caractérisées en chromatographie en phase gazeuse.

Un prétraitement conduit à l'aide d'acide (phosphorique, sulfurique ou chlorhydrique) et d'une élévation de température, à la désulfonation du groupement aromatique. Le produit obtenu est une huile hydrophobe caractéristique.

Il existe d'autres prétraitements tels que la réaction caractéristique des sulfonates aromatiques :



Cette réaction est utilisée pour le prétraitement de l'ABS pour obtenir un alkylphénol comme huile hydrophobe.

Des chromatogrammes de ces huiles révèlent bien les pics des alkylphénols. L'identification est aisée et il est même possible de séparer les isomères, σ - et p -alkyl substitué du benzène sulfonate (22).

3.3.2 Analyses colorimétriques

Des analyses colorimétriques des agents tensio-actifs anioniques peuvent être réalisées. Ces méthodes sont connues pour la détermination des faibles concentrations de détergent en phase aqueuse. Elles ont toutes en commun l'extraction de l'agent tensio-actif anionique complexé par une molécule cationique dans un solvant organique.

La méthode la plus connue est celle au bleu de méthylène, qui est normalisée en Europe (25). Les autres espèces cationiques utilisées peuvent être le vert de méthyle, l'azure A, la toluidine bleue-O, la rosaniline, et une série de fer (II) chélatés par des hétéroaromatiques polyamines. Les réactifs cationiques sont habituellement utilisés sous forme de sels de chlorures ou de sulfates. Les réactifs cationiques forment un complexe stable en présence des agents

tensio-actifs anioniques. Ce complexe peut alors être extrait de la phase aqueuse dans une phase organique, comme le chloroforme. L'intensité de la couleur du complexe permet une mesure directe de la concentration d'agent tensio-actif anionique (22).

3.3.3 Analyse par titration

La titration est utilisée pour détermination des détergents anioniques. Elle peut se faire à l'aide d'une électrode spécifique ou en utilisant un indicateur coloré (22).

3.3.4 Analyse par infrarouge

Les spectres infrarouges sont la représentation de la variation d'absorption d'énergie en fonction de la longueur d'onde due aux interactions des radiations électromagnétiques avec des vibrations naturelles de molécules polyatomiques.

Cette méthode d'identification des détergents est une des plus utilisées. Il est ainsi possible de savoir la longueur de la chaîne d'atomes de carbone. Lors d'un mélange de détergents, il est par contre très difficile de reconnaître tous les groupements fonctionnels en raison de la complexité du spectre obtenu (22).

3.3.5 Analyse par RMN

Cette méthode d'analyse est un complément à l'analyse par spectrométrie infrarouge pour l'identification des atomes d'hydrogène ou de carbone des détergents. Les signaux de résonance magnétique sont très sensibles à l'environnement intramoléculaire ainsi qu'au champ électronique de la structure en raison du couplage spin-spin. Le spectre de résonance est un signal d'intensité en fonction du changement de force appliquée par le champ magnétique.

Appliquée à l'identification des agents tensio-actifs, cette technique permet de déterminer facilement la longueur des chaînes alkyls, la nature de la partie hydrophobe de la molécule ainsi que le nombre et la position des double liaisons. Les composés aromatiques sont aisément détectés (22).

3.3.6 Analyse par spectroscopie d'absorption ultraviolette

Toute molécule possédant un groupement chromophore phényl, substitué ou non, absorbe dans le domaine UV (200 à 300 nm). Les agents tensio-actifs anioniques possédant ce groupement sont donc identifiables par l'absorptiométrie UV. Le dodécylbenzène sulfonate de sodium possède une bande caractéristique avec un maximum à 223 nm (24).

De nombreuses autres substances peuvent interférer avec cette méthode en raison du recouvrement des bandes : les nitrates, les détergents non-ioniques et la matière organique dissoute sont les principaux. Les méthodes spectrales ultraviolettes pour la détermination des agents tensio-actifs anioniques aromatiques ont subi plusieurs évolutions depuis 1955.

Reid (1955) a démontré l'utilité de la spectroscopie UV pour déterminer les agents tensio-actifs anioniques, il recommandait de procéder à une séparation des agents tensio-actifs des autres composants pour pouvoir les identifier. Il était possible de différencier les alkylbenzènes sulfonates des alkylnaphtalènes, des tétrahydronaphtalènes et des arylbenzènes sulfonates.

Kelly (1959) utilise l'absorbance à 224 nm pour la détermination rapide des alkylbenzènes sulfonates en présence d'autres détergents pour le contrôle de la production.

Cullum (1962) indique qu'à 224 nm, la détermination de faibles concentrations (quelques ppm) d'alkylbenzène sulfonate est possible.

Izawa (1962) a établi une relation linéaire entre l'absorbance à 261 nm et la concentration d'alkylbenzène sulfonate de sodium.

Miranova et Malysheva (1963) ont montré que les spectres d'absorption UV d'une série d'alkylbenzènes sulfonates peuvent être utilisés pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives. Ils ont déterminé la nature des substituants du noyau benzénique.

Bartha (1966) a montré que l'absorbance du dodécylbenzène sulfonate à 225 nm demeure inchangée en présence d'alkyl sulfonate, à l'exception d'une élévation de la ligne de base. En utilisant le maximum d'absorptivité du noyau

aromatique il peut déterminer la quantité d'alkylbenzène sulfonate dans la solution. La loi de Beer-Lambert est respectée mais la courbe ne passe pas par l'origine. La relation calculée à partir de la moyenne des courbes de calibrage est :

$$c = (0,0518 \pm 0,00184) + (0,00408 \pm 0,0045)C_d$$

où c : la différence des absorbances à 225 nm et 270 nm

C_d : le pourcentage de dodécylbenzène sulfonate de sodium

Ziolkowsky (1967) rapporte que la présence de benzène ou de naphthalène peut être détectée par examen du spectre d'absorbance UV. L'intensité de l'absorbance à 223 nm des alkylbenzène sulfonates (bande p du benzène substitué) est toujours diminuée lors du suivi de la biodégradation de ces composés.

Tokiwa et Moriyama (1970) ont mesuré l'intensité des bandes d'absorbance de solutions d'agents tensio-actifs avec et sans noyau benzénique. En ajoutant du dodécylsulfate de sodium à une solution de benzène sulfonate avec des chaînes de 10 et 12 atomes de carbone, ils ne notent aucun changement de la position des bandes d'absorbances des agents tensio-actifs aromatiques. Toutefois, ils observent une légère augmentation de l'absorptivité molaire. En ajoutant du polyoxyéthylène dodécyléther à la même solution de benzène sulfonate de sodium, aucun changement de la position des bandes n'est observé mais l'absorptivité molaire a beaucoup diminué. La distorsion vibrationnelle du noyau benzénique dans la molécule serait responsable de ces modifications (22).

Depuis 1970, la spectroscopie d'absorbance UV a été délaissée pour la quantification de ces polluants en raison des nombreuses interférences rencontrées lors de l'étude des eaux résiduaires. Les progrès technologiques en matière d'électronique et d'informatique associée aux spectrophotomètres suscitent un regain d'intérêt pour cette technique de dosage et ont conduit à étudier la possibilité de mise au point d'une méthode UV multi-longueur d'onde de dosage de ces détergents anioniques aromatiques en vue de son application au contrôle en continu de la qualité des eaux naturelles ou résiduaires.

CHAPITRE IV

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Les nombreux composés dissous dans les eaux naturelles et résiduaire absorbant à plusieurs longueurs d'onde forment un fond spectral en d'absorption UV rendant nécessaire l'utilisation de méthodes de traitement du signal multi-longueur d'onde pour la quantification d'un constituant surnuméraire particulier. C'est en étudiant le spectre du dodécylbenzène sulfonate (DBS), détergent anionique aromatique modèle en solution pur et avec des ajouts dosés dans différents échantillons qu'il fut possible de mettre au point une nouvelle méthode. Cette méthode a ensuite été comparée à la méthode la plus utilisée, celle au bleu de méthylène.

4.1 La méthode proposée

La méthode absorptiométrique proposée doit pouvoir s'appliquer à la détermination des détergents anioniques aromatiques dans les eaux naturelles et les eaux résiduaire autant à l'échelle du laboratoire qu'à celle du contrôle en continu dans les usines de traitement d'eau.

Son principe repose sur une exploitation multi-longueurs d'onde du spectre d'absorbance UV de l'échantillon filtré ($\leq 0,45 \mu\text{m}$).

Cette méthode ne nécessite aucun réactif, à l'exception du méthylester de l'acide dodécylbenzène sulfonique ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$), type tétrapropylène, pour la réalisation de l'étalonnage.

4.1.1 Réactifs utilisés

La solution mère étalon est préparée par pesée précise d'une masse de 400 mg à 500 mg de méthylester de l'acide dodécylbenzène sulfonique, à 0,1 mg près, dans un ballon auquel est rajouté 50 mL de la solution éthanolique d'hydroxyde de sodium (0,1 mol/L) et d'un régulateur d'ébullition. On adapte un réfrigérant à reflux et on fait bouillir pendant 1 heure. Après refroidissement, le réfrigérant et le joint en verre rodé sont rincés avec environ 30 mL d'éthanol. Le liquide de lavage est ajouté au contenu du ballon. La solution est ensuite neutralisée par de l'acide sulfurique en

présence de phénolphthaléine jusqu'à décoloration. La solution de dodécylbenzène sulfonate (DBS) obtenue est alors transvasée dans une fiole jaugée de 1000 mL complétée au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

Cette solution est stable pendant six mois au réfrigérateur à 4°C.

4.1.2 Matériel utilisé

Le matériel utilisé est un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau Shimadzu UV240, possédant une lampe au deutérium de 50 W, de bande passante 0,5 nm, de résolution spectrale de 0,15 nm, avec une précision de $\pm 0,3$ nm et une reproductibilité de $\pm 0,1$ nm. La lecture des absorbances se fait tous les nanomètres. La cuve est en quartz (Suprasil) de trajet optique 10 mm. Le faisceau de référence est transmis à travers une cuve contenant de l'eau ultra-pure.

4.2 Mode opératoire

4.2.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dix dilutions filles de concentration 100 $\mu\text{g/L}$ à 1000 $\mu\text{g/L}$ sont préparées par dilution de la solution mère de dodécylbenzène sulfonate. Le spectre d'absorbance UV de chaque solution est enregistré de 200 à 300 nm. Les absorbances à 208, 223 et 239 nm sont utilisées pour le calcul de l'absorbance à 223 nm corrigée de Allen.

La procédure d'étalonnage est conforme à la norme internationale ISO 8466-1 présentée en annexe I (28), en utilisant les valeurs A^*_{223} (absorbance à 223 nm corrigée de Allen).

4.2.2 Analyse des échantillons

Les échantillons sont filtrés sous vide avec un filtre (Millipore) de 0,45 μm et conservés à 4°C. Les spectres des échantillons sont mesurés tous les nm entre 200 et 300 nm.

4.3 Mise au point de la méthode de calcul de la concentration en DBS

4.3.1 Ajouts dosés dans un effluent synthétique

Des ajouts de DBS ont été réalisés dans une solution synthétique constituée de protéines animales et végétales, de glucose, de NaCl. Les concentrations de DBS après ajout sont égales à 200, 400, 600, 800 et 1000 $\mu\text{g/l}$. Cette solution correspond à la matrice aqueuse d'une eau usée domestique.

4.3.2 Ajouts dosés dans les eaux naturelles et résiduaires

Des ajouts de DBS ont été faits dans une eau naturelle (la Leysse), ainsi que dans une eau résiduaire (rejet des effluents traités du bassin versant du lac du Bourget). Les concentrations de DBS rajoutées sont de 200, 400, 600, 800 et 1000 $\mu\text{g/L}$.

4.4 Validation de la méthode

Une fois la méthode mise au point grâce aux différents ajouts dosés de DBS dans des matrices aqueuses différentes, elle a été validée par détermination de la concentration en détergents anioniques aromatiques dans différents échantillons d'eau résiduaire et comparée avec les valeurs SABM obtenues par la méthode normalisée.

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Le dodécylbenzène sulfonate

Le dodécylbenzène sulfonate (DBS) en solution aqueuse possède un spectre d'absorbance UV avec une large bande de 212 nm à 238 nm. Le maximum de cette bande se situe à 223 nm et correspond aux composés qui possèdent un noyau benzénique substitué. La substitution alkyle en para du benzène sulfonate, engendre un effet bathochrome, d'environ 30 nm par rapport au benzène (23), et hyperchrome pour des substitutions d'alkyle de plus de six carbones. Cette bande est caractérisée par une absorptivité à 223 nm de 12 200 L/mol cm. La bande β d'absorption du benzène (183 nm) ne subit pas un effet bathochrome suffisant pour être observée.

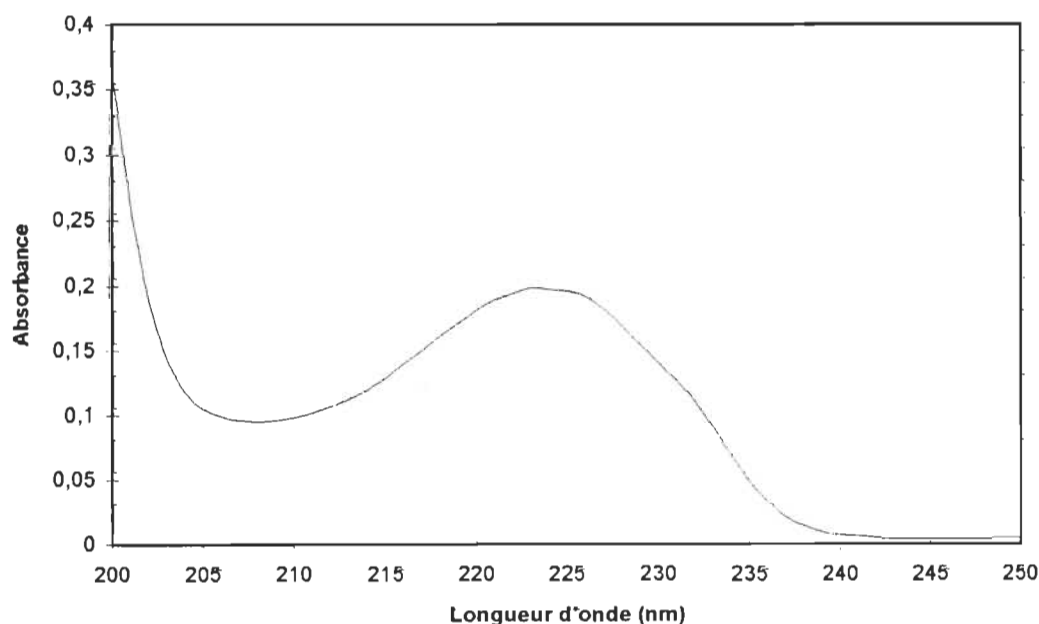


FIGURE 5.1 Spectre UV du dodécylbenzène sulfonate (DBS) (1000 $\mu\text{g/L}$) en cuve de 5 cm (solvant : H_2O)

5.2 Étalonnage de la méthode avec le dodécylbenzène sulfonate

Le choix du DBS comme étalon de notre méthode UV est modifiée par la longueur d'onde fixe et l'absorptivité constante (223 nm et 12 200 L/mol cm) pour tous les détergents aromatiques ayant des chaînes carbonées de plus de 10 carbones (29).

L'étalonnage réalisé sur dix solutions étalon de concentrations variant de 2,54 E-07 mole/L (100 µg/L) à 2,54 E-06 mole/L (1000 µg/L) a donné lieu à dix lectures à 208, 223 et 239 nm pour chaque concentration en cuve de 5 cm. Une correction Allen est faite pour chaque moyenne de ces dix valeurs d'absorbance. L'absorbance corrigée (Allen) à 223 nm a permis l'établissement de droite d'étalonnage d'équation :

$$\text{Abs}_{223} = [\text{DBS}] \cdot 2,8154 \text{ E-}05 + 0,00040 \quad R^2 = 0,9995$$

Avec [DBS] : concentration du DBS est exprimée en µg/L.

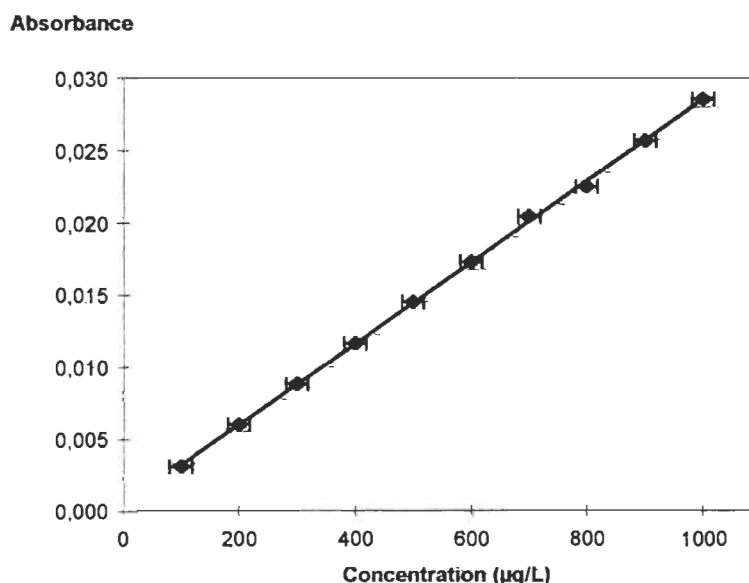


FIGURE 5.2 Courbe d'étalonnage du DBS à 223 nm en cuve de 5 cm
(correction de Allen à 208,223 et 239 nm)

La correction de Allen réalisée sur la bande d'absorbance du DBS permet de corriger les fluctuations de la ligne de base.

La méthode est caractérisée selon la norme de l'annexe I :

gamme de dosage : $2,54 \text{ E-}07 \text{ mole/L}$ ($100 \text{ } \mu\text{g/L}$) à $1,27 \text{ E-}05 \text{ mole/L}$ ($5000 \text{ } \mu\text{g/L}$)

limite de détection : $1,27 \text{ E-}07 \text{ mole/L}$ ($50 \text{ } \mu\text{g/L}$)

reproductibilité : $8,02 \text{ E-}14 \text{ mole/L}$ ($3,165 \text{ E-}04 \text{ } \mu\text{g/L}$)

sensibilité : $7,15 \text{ E-}14 \text{ u.a. L/mole}$ ($2,82 \text{ E-}05 \text{ u.a. L/} \mu\text{g}$)

5.3 Ajouts de DBS dans un effluent domestique synthétique

Des ajouts de DBS ont été exécutés sur une solution synthétique de composition similaire à celle d'un effluent domestique. Elle est diluée 10 000 fois et est caractérisée par 27 mg/L en DCO, $13,4 \text{ mg/L}$ en COT et $1 \text{ mg}^{\text{P}}/\text{L}$ en phosphore total.

Un polynôme de degré $n-1$ peut être déterminé connaissant la série des n points. Ce polynôme est unique si les (x_i) sont tous différents :

$$\text{Avec } P = \sum_{j=0}^{n-1} a_j x^j \text{ on a en effet :}$$

$$(\forall i, 1 \leq i \leq n, P(x_i) = y_i) \Leftrightarrow \begin{array}{ccc} x_1 & \xrightarrow{\quad n-1 \quad} & x_1 \\ | & & | \\ x_n & \xrightarrow{\quad n-1 \quad} & x_n \end{array} \quad \begin{array}{ccc} a_0 & & \\ | & = & \\ a_{n-1} & & \end{array} \quad \begin{array}{ccc} y_1 & & \\ & & \\ y_n & & \end{array}$$

où : P est le polynôme

a_i est le $i^{\text{ème}}$ coefficient

y_i est la $i^{\text{ème}}$ absorbance

x^j est la longueur d'onde au $j^{\text{ème}}$ degré

C'est un système linéaire à n inconnus (a_0, \dots, a_{n-1}) dont la matrice est de déterminant non nul. (Il s'agit d'une matrice dite de Vandermonde, inversible si et seulement si $\forall i, \forall j, j \neq i \Rightarrow x_j \neq x_i$)

La résolution de ce système selon Lagrange consiste à calculer le polynôme selon :

$$\sum_{i=1}^n y_i \left(\prod_{j \neq i} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \right)$$

Baptisé le polynôme d'interpolation de Lagrange.

Chaque composé dissous présent en faible concentration ou présentant une faible absorptivité, contribue à ce que l'on appelle le "fond spectral" (Figure 5.3). L'absorbance d'un constituant surnuméraire (en concentration ou absorptivité) devient donc difficile à évaluer à une seule longueur d'onde. Il est nécessaire d'utiliser une méthode de traitement de signal en vue de restituer le fond spectral.

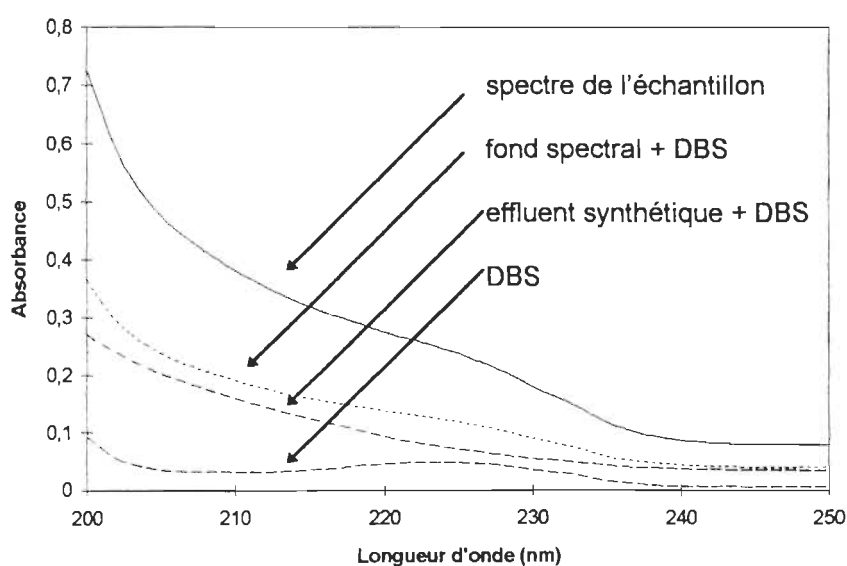


FIGURE 5.3 Décomposition de spectre d'absorbance de DBS (1000 µg/L) en solution dans un effluent domestique synthétique

Trois absorbances (mesurées hors de la région où absorbe le DBS) sont nécessaires au calcul de l'équation de la fonction polynomiale. Avec leurs trois longueurs d'onde (203, 212 et 239 nm) un système de trois équations et de trois inconnus permet d'obtenir la valeur des trois coefficients (A, B et C) du polynôme.

$$\text{Abs}_{203} = A(203)^2 + B(203) + C$$

$$\text{Abs}_{212} = A(212)^2 + B(212) + C$$

$$\text{Abs}_{239} = A(239)^2 + B(239) + C$$

Il est alors possible de calculer l'absorbance du fond spectral à 223 nm. Cette valeur d'absorbance approximée est soustraite de celle du spectre initial à 223 nm. L'absorbance restante correspond donc à celle du DBS. La courbe d'étalonnage donne ensuite la concentration de DBS dans la solution :

$$\text{Abs}(\text{spectre})_{223 \text{ nm}} - \text{Abs}(\text{fond})_{223 \text{ nm}} = \text{Abs}(\text{DBS})_{223 \text{ nm}}$$

L'équation polynomiale correspondant à l'approximation du fond spectral de la solution synthétique à l'endroit où le DBS absorbe (de 212 nm à 238 nm) est calculée grâce aux absorbances à 203, 212 et 239 nm. La correction de Allen est rejetée car elle correspond à un fond spectral linéaire (ce qui n'est valable que dans le cas de pics spectraux étroits ($\Delta\lambda$ est < 2 ou 3 nm)). La figure 5.3 représente le spectre d'un ajout de DBS dans cette solution.

La relation entre la quantité ajoutée de DBS et la quantité dosée par notre méthode est linéaire avec une corrélation de $R^2 = 0,9857$ et d'équation :

$$[\text{DBS}]_{\text{calculée}} = 1,055[\text{DBS}]_{\text{théorique}} + 11$$

Avec [DBS] : $\mu\text{g/L}$

Bien que la corrélation ne soit pas extraordinaire, la pente de la droite est satisfaisante. La dispersion des points peut être attribuable à l'adsorption du DBS sur les parois de la cuve.

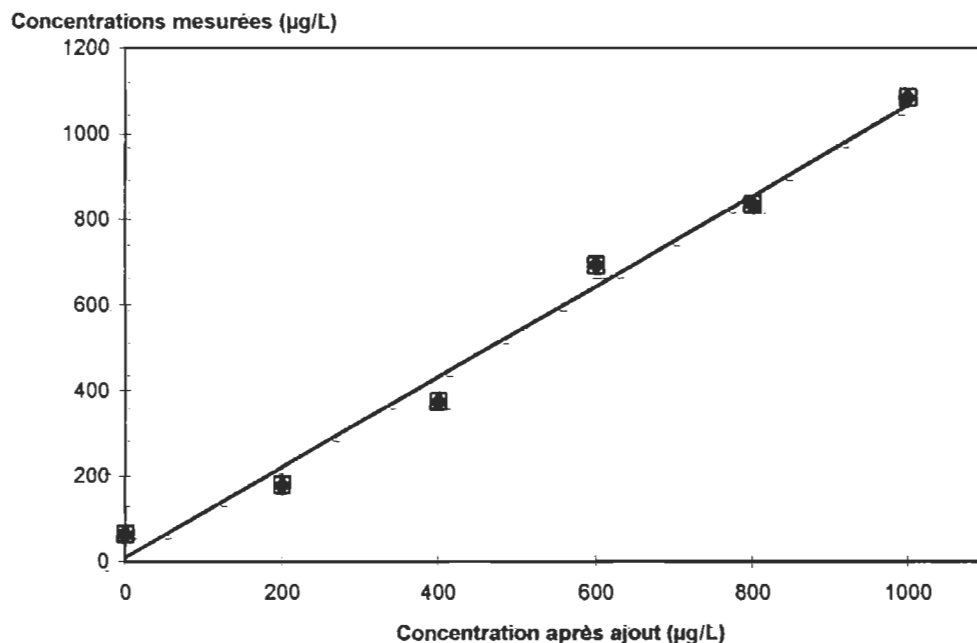


FIGURE 5.4 Ajouts dosés de DBS dans un effluent domestique synthétique

Il a été montré que pour une absorbance supérieure à 0,5 u.a., les résultats de la méthode UV ne sont pas corrects. Il est donc indispensable de procéder à une dilution de l'échantillon si ce dernier présente une absorbance à 208 nm > 0,5.

5.4 Interférence dues aux M.E.S.

Les matières en suspension (MES) des eaux naturelles ou résiduaire sont responsables d'une augmentation de l'absorbance mesurée par diffusion de la lumière. Il est donc nécessaire de filtrer l'échantillon avant la mesure spectrale. Il a toutefois été vérifié s'il y avait adsorption des agents tensio-actifs anioniques sur les MES.

La valeur mesurée par la méthode au bleu de méthylène après ajout de 500 µg/L de DBS dans l'eau résiduaire et agitation durant 1 heure à 300 trs/min

montre que le DBS n'est pas adsorbé sur les MES. La concentration initiale de DBS dans l'échantillon était de 322 µg/L et la concentration obtenue après l'ajout de DBS et agitation était de 800 µg/L.

5.5 Ajout de DBS dans une eau naturelle de surface

Un échantillon d'eau naturelle de surface, la Leysse, rivière s'écoulant dans la cluse de Chambéry a été utilisée comme matrice modèle d'eau naturelle. Sa composition chimique est la suivante :

TABLEAU 5.1 Composition d'une eau de surface

| Cond. (µS/cm) | pH | COT (mg/L) | MEST (mg/L) |
|---------------|-----|------------|-------------|
| 287 | 7,9 | 2,5 | 80,4 |

| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | HPO ₄ ⁻ (mg/L) | Cl ⁻ (mg/L) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 205 | 3,5 | 0,08 | 5,2 |

| Ca ²⁺ (mg/L) | Mg ²⁺ (mg/L) | Na ⁺ (mg/L) | K ⁺ (mg/L) |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| 70 | 4 | 3,2 | 0,9 |

Les mêmes ajouts de DBS que ceux réalisés sur l'effluent synthétique ont été faits sur cette eau naturelle après filtration. Les nitrates présents dans cette eau ont une bande d'absorbance de 200 à 250 nm qui masque celle du DBS.

Partant du principe d'addition des absorbances des composants en mélange, le meilleur moyen d'éliminer l'interférence des nitrates est de soustraire leur absorbance de celle du spectre de l'échantillon. La concentration de nitrate contenu dans l'échantillon est obtenue à l'aide d'un calcul matriciel utilisant les absorbances et absorptivités de NO₃⁻ aux longueurs d'onde de 200 à 250 nm (16). En multipliant les absorptivités aux différentes longueurs d'onde par la concentration ainsi calculée, il est possible de soustraire du spectre de l'échantillon celui des NO₃⁻ présents.

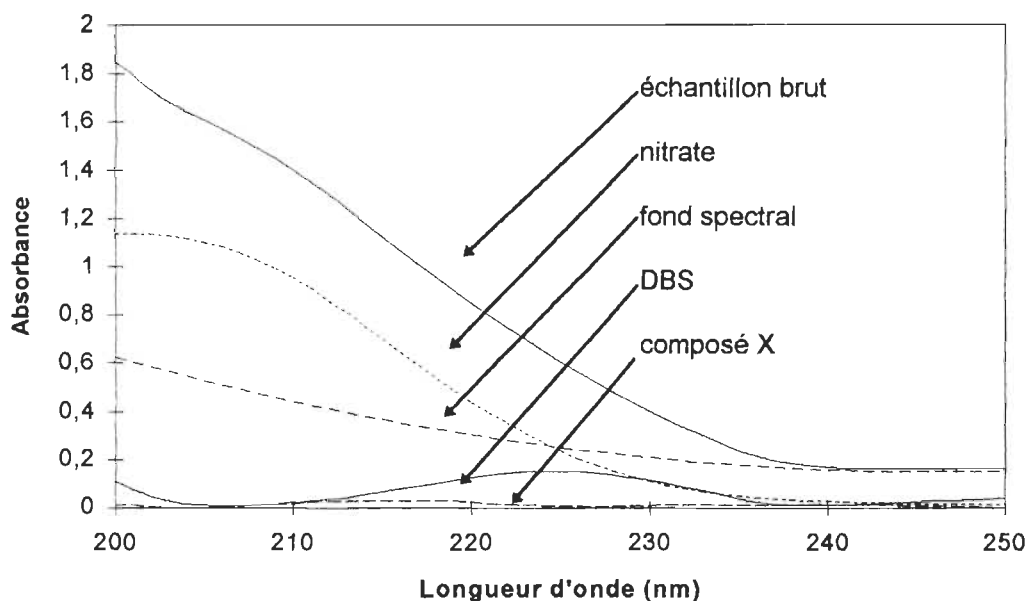


FIGURE 5.5 Décomposition du spectre d'absorbance d'une eau naturelle contenant 1000 µg/L de DBS, (cuve de 5 cm)

La méthode appliquée à des échantillons d'eaux naturelles est semblable à celle de la solution synthétique. Etant donné que la composition de ces eaux n'est pas tout à fait la même que la solution synthétique, les longueurs d'onde à utiliser pour approximer le fond spectral sont 208, 238 et 241 nm.

$$\text{Abs}_{208} = A(208)^2 + B(208) + C$$

$$\text{Abs}_{238} = A(238)^2 + B(238) + C$$

$$\text{Abs}_{241} = A(241)^2 + B(241) + C$$

Le spectre de l'eau naturelle auquel est retranché celui des nitrates permet d'obtenir le spectre du fond spectral et du DBS présent. Une bande d'absorbance résiduelle entre 208 et 224 nm, attribuée au composé X perturbe le dosage du DBS par déformation de l'absorbance à 223 nm.

Cette bande d'absorbance présente un maximum à 216 nm. En l'assimilant à une courbe Gaussienne, il est possible de déterminer sa valeur propre de part et d'autre du maximum, soit à 209 et 223 nm. L'absorbance à 209 nm

est retranchée à l'absorbance à 223 nm qui correspond ainsi à la seule absorbance du DBS.

$$A_{223}^{\text{éch}} = A_{\text{NO}_3^-}^{223} + A_X^{223} + A_{\text{DBS}}^{223} + A_{\text{fond spectral}}^{223}$$

$A_{\text{NO}_3^-}^{223}$: par le calcul matriciel (16)

$$A_X^{223} = A_{209}^{\text{éch}} - A_{\text{NO}_3^-}$$

$A_{\text{fond spectral}}^{223}$: par le calcul polynomial de Lagrange en utilisant 208, 238 et 241 nm

Les longueurs d'onde choisies pour calculer la fonction polynômiale doivent être changées pour ne pas se situer dans la zone d'absorbance du composé interférent X : Les valeurs optimales d'approximation du fond spectral sont 208, 238 et 241 nm.

Après la soustraction à 223 nm de l'absorbance des nitrates, du composé X et du fond spectral, les résultats suivants ont été obtenus :

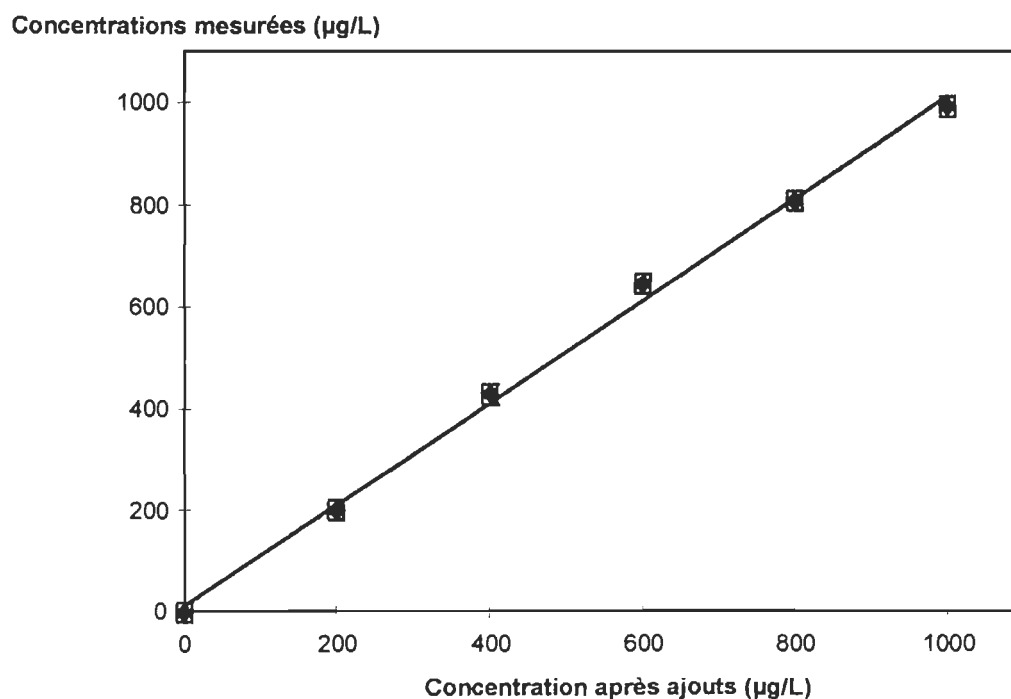


FIGURE 5.6 Ajouts de DBS dans une eau naturelle

L'équation de la droite est :

$$[\text{DBS}]_{\text{calculée}} = 1,0017[\text{DBS}]_{\text{théorique}} + 10,6803 \quad R^2 = 0,9969$$

$[\text{DBS}]_{\text{calculée}}$ en $\mu\text{g/L}$

Cette méthode a été testée sur un autre échantillon d'eau naturelle (l'Eau Morte, rivière du bassin versant du lac d'Annecy) et a donné les mêmes résultats (présence du composé X).

5.6 Ajout de DBS dans une eau résiduaire urbaine traitée

Des ajouts de DBS ont été réalisés dans un échantillon filtré ($0,45 \mu\text{m}$) d'effluents traité du bassin versant du Lac du Bourget (rejet des stations d'épuration de l'agglomération chambérienne (300 000 éq.hab.), Aixoise (50 000 éq.hab.) et du Bourget du Lac (15 000 éq.hab.)). Les valeurs optimales d'approximation du fond spectral sont 208, 238 et 241 nm. L'ordonnée à l'origine de la droite de la régression entre concentration ajoutée et concentration dosée est très différente de zéro car cet échantillon contient probablement déjà des détergents aromatiques. Mais la quantité ajoutée est bien retrouvée.

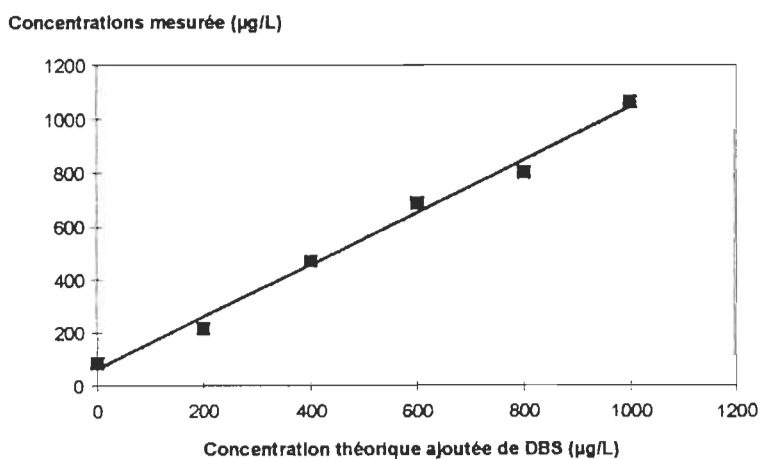


FIGURE 5.7 Ajouts de DBS dans une eau résiduaire urbaine épurée

L'équation de la droite :

$$[\text{DBS}]_{\text{calculée}} = 0,9805[\text{DBS}]_{\text{théorique}} + 63,7412 \quad R^2 = 0,9906$$

$[\text{DBS}]_{\text{calculée}}$ en $\mu\text{g/L}$

5.7 Description de la méthode de référence au bleu de méthylène

Les ajouts dosés dans différentes matrices aqueuses (effluent domestique synthétique, eaux naturelles, eaux usées urbaines traitées) ont permis de démontrer la validité de la méthode de traitement du signal. Il est nécessaire de vérifier cette méthode sur des échantillons réels par comparaison à une méthode de référence normalisée.

La méthode de référence est celle de la norme européenne EN 903, qui est en vigueur depuis octobre 1993 (26). Bien que cette méthode prenne en compte tous les agents de surface anioniques, y compris les non aromatiques, elle est choisie comme référence pour notre étude car largement utilisée et appliquée aux eaux destinées à la consommation humaine, aux eaux de surface et aux eaux résiduaires.

Elle permet la détermination de concentrations de détergents anioniques comprises entre 0,1 mg/L et 5,0 mg/L. La limite de détection est égale à 0,05 mg/L dans l'eau distillée.

Le principe de la méthode est la formation d'un complexe coloré entre les agents de surface anioniques et le bleu de méthylène (cationique), en milieu alcalin. L'extraction de ce complexe dans le chloroforme est suivie d'un lavage acide de la solution chloroformique. L'absorbance du complexe est lue à 652 nm. Pour des raisons de pureté et de stabilité, l'ester méthylique de l'acide dodécylbenzène sulfonique est préféré comme étalon. La solution d'étalonnage est préparée à partir de l'ester de l'acide dodécylbenzène sulfonique après saponification en sel de sodium (26,30, 31).

Les réactifs, l'appareillage utilisé, les conditions d'étalonnage et de prélèvement des échantillons, sont décrits en annexe II. Les concentrations sont exprimées en substances actives au bleu de méthylène (SABM).

5.8 Dosages des détergents anioniques dans les eaux usées

5.8.1 Les effluents industriels de stations de lavage automobile

Des échantillons ont été prélevés dans les bassins de décantation de différentes stations de lavage automobiles de la région de Chambéry. La méthode au bleu de méthylène exposée précédemment est choisie comme méthode de référence.

Les résultats peu convaincants sont explicables par le fait que les détergents utilisés industriellement sont souvent des mélanges de tensio-actifs anioniques et non-ioniques (absorbant également dans l'UV) et que certains détergents anioniques utilisés ne contiennent pas de noyau aromatique (donc pas d'absorbance dans l'UV à 223 nm).

TABLEAU 5.2 Relation entre concentration en LAS calculée par UV et SABM pour différents échantillons de stations de lavage automobiles

| MBAS ($\mu\text{g/L}$) | UV ($\mu\text{g/L}$) |
|--------------------------|------------------------|
| 900 \pm 25 | 5010 \pm 20 |
| 940 \pm 25 | 540 \pm 20 |
| 82 \pm 25 | 110 \pm 20 |
| 99 \pm 25 | 140 \pm 20 |
| 158 \pm 25 | 110 \pm 20 |
| 21 \pm 25 | 940 \pm 20 |

La présence éventuelle de certains détergents non-ioniques dans la solution, tels que les alkylphénols, perturbe la détermination de la concentration des anioniques aromatiques puisqu'ils absorbent au même endroit (29).

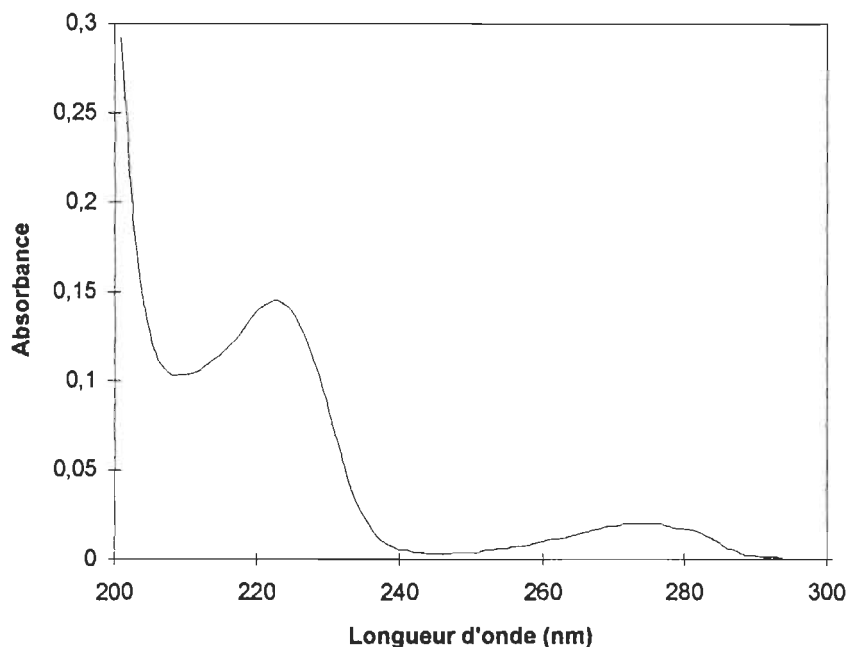


FIGURE 5.8 Spectre UV du nonidet, cuve 10 mm (solvant : H₂O)

Le nonidet (nonylphényl-polyéthylène glycol), de type alkylphénoxy polyéthoxy-éthanol, est utilisé comme standard pour les détergents non-ioniques. Le nonidet en solution aqueuse absorbe à 223 nm avec un $\epsilon_{223} = 9500$ L/mol cm en raison du noyau benzénique et des substituants (déplacement bathochrome). Il diffère du DBS, par une large bande (β) d'absorbance de 248 à 292 nm avec un maximum à 274 nm ($\epsilon_{274} = 1320$ L/mol cm), correspondant au chromophore phényl.

Pour les échantillons des stations de lavage d'automobiles, une correction de Allen a été effectuée pour déterminer l'intensité de la bande β du surfactant non-ionique dont les absorptivités à 274 nm et à 223 nm ont été calculées à partir d'étalons. L'absorbance à 274 nm (corrigée de Allen) permet de calculer la concentration de détergent non-ionique. L'absorbance de l'échantillon à 223 nm est alors corrigée de la contribution due aux détergents non-ioniques aromatiques et du fond spectral estimé par le polynôme de

Lagrange calculé à partir des absorbances à 208, 238 et 241 nm. On obtient ainsi l'absorbance à 223 nm due aux seuls détergents anioniques benzéniques :

$$A_{223}^{DBS} = A_{\text{éch}}^{223} - A_{\text{non-ionique}}^{223} - A_{\text{fond spectral}}^{223}$$

$$A_{\text{non-ionique}}^{223} = k A_{274}^*$$

$A_{\text{fond spectral}}^{223}$ par interpolation de Lagrange

Les détergents utilisés contiennent probablement des détergents non-ioniques caractérisés par une absorptivité différente de celle du Nonidet car la méthode UV ne donne des résultats valables que pour trois échantillons.

5.8.2 Récapitulation de la méthode de traitement du spectre

- Mesure des absorbances de 200 à 300 nm
- Calcul de la concentration des nitrates au moyen de la méthode matricielle (15)
- Soustraction des absorbances des nitrates du spectre de l'échantillon ($A_{\text{éch}} - A_{\text{NO}_3^-}$) d'où obtention du spectre d'absorbance de travail de l'échantillon
- Calcul de l'absorbance à 274 nm corrigée par Allen (248, 274 et 292 nm) pour vérifier la présence de détergents non-ioniques
- Calcul du fond spectral par la méthode polynomiale en utilisant les longueurs d'onde 208, 238 et 241 nm
- Soustraction du fond spectral et de l'absorbance à 223 nm (calculée par $(\epsilon_{223}/\epsilon_{274}) \times A_{274}$) des non-ioniques à l'absorbance de l'échantillon à 223 nm
- Calcul de l'absorbance à 223 nm du composé X (absorbant avec un maximum à 216 nm) à partir de son absorbance à 209 nm

$$A_{223}^{DBS} = A_{\text{éch}}^{223} - A_{\text{NO}_3}^{223} - A_{\text{non-ionique}}^{223} - A_{\text{fond spectral}}^{223} - A_{\text{composé X}}^{223}$$

5.8.3 Les effluents urbains après épuration

Comme le dosage des ajouts donne de bons résultats pour ce type d'effluent, il est indispensable de vérifier si la détermination de la concentration des détergents anioniques dans des échantillons réels est correcte. Plusieurs échantillons prélevés à différentes périodes dans le rejet au Rhône des effluents des stations d'épuration de Chambéry, Aix-les-bains et du Bourget-du-Lac ont été analysés par la méthode UV et la méthode de référence au bleu de méthylène.

La méthode UV donne des résultats corrects, comme le montre la figure 5.9, mais pas dans tous les cas. Les concentrations trop élevées obtenues par la méthode UV sont probablement dues à la présence de détergents non-ioniques aromatiques dont l'absorbance à 223 nm ne peut être corrigée par la mesure à 274 nm dans ces échantillons. En effet, la présence d'acide urique et/ou de composés phénolés dans l'eau contribuent aussi à la valeur de l'absorbance à 274 nm (30).

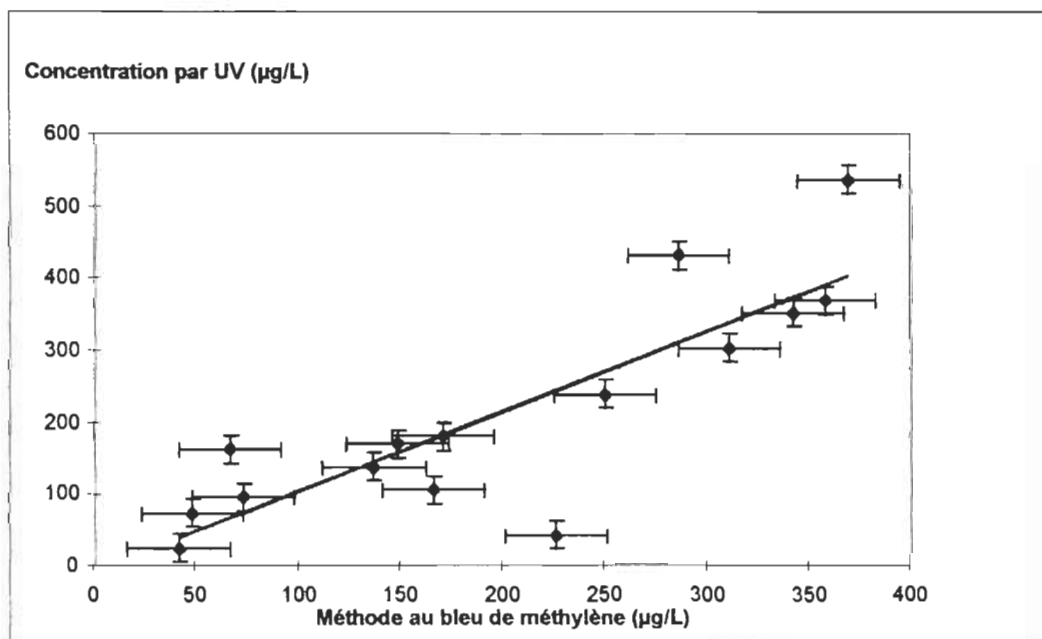


FIGURE 5.9 Corrélation entre MBAS et détermination UV des détergents anioniques aromatiques dans des effluents urbains traités

Les résultats de concentration déterminée par UV sont plus faibles que ceux déterminés par la méthode au bleu de méthylène peuvent être attribués à la présence dans l'échantillon de détergents anioniques non aromatiques.

Equation de la droite :

$$[\text{DBS}]_{\text{UV}} = 1,1159(\text{MBAS}) - 9 \quad R^2 = 0,7173$$

5.8.4 Les eaux usées de stations d'épuration à boues activées (15 000 éq.hab.)

La méthode UV doit pouvoir être utilisée comme méthode de mesure en continu de la concentration en détergents anioniques aromatiques afin d'optimiser le traitement des eaux usées dans les ouvrages d'épuration.

La présence de mousses dans les rejets perturbe en effet le bon fonctionnement des installations d'épuration biologiques. Les mousses superficielles s'opposent à la bonne aération de surface de l'effluent et ralentissent l'épuration. Elles limitent en effet les échanges gazeux aux interfaces. Les mousses occluses diminuent sensiblement les volumes utiles dans le cas de lits bactériens et digesteurs. Ces mousses perturbent également la floculation et la sédimentation des boues (1).

Il paraît donc intéressant de tester la méthode développée sur un effluent urbain avant traitement. Un préleveur automatique a été placé en entrée de la station d'épuration du sud du Lac du Bourget, épurant des eaux usées à composante domestique prédominante, d'une agglomération de 15 000 éq.hab. et dont le débit entrant est de 1840 m³ / jour.

Les échantillon prélevés ont été analysés par méthode UV et méthode au bleu de méthylène. Sauf pour six échantillons (1,5,6,12,17 et 18 heures), la méthode proposée donne des résultats corrects.

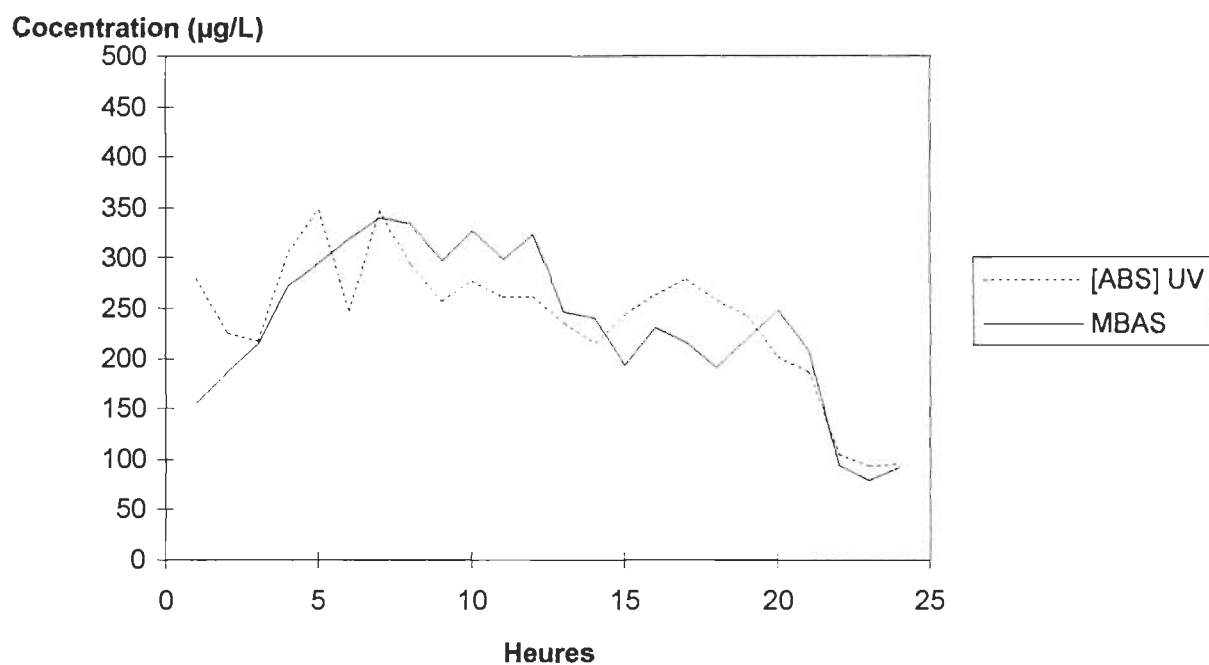


FIGURE 5.10 Bilan 24 heures de concentration en détergents (eau usée domestique)

Elle peut donc être envisageable pour un contrôle en continu de la concentration des détergents anioniques aromatiques dans les effluents en entrée des stations d'épurations.

CHAPITRE VI

APPLICATION DE LA MÉTHODE UV EN PÂTES ET PAPIERS

6.1 Les eaux grises résultant de la flottation lors du désencrage

Le désencrage permet d'éliminer de la suspension fibreuse, l'encre déposée à la surface du papier au cours de l'impression pour produire une pâte propre et des papiers d'une qualité visuelle comparable à ceux obtenus avec des fibres vierges.

En désencrage, il y a trois étapes importantes ; le décrochage de l'encre, le blanchiment de la pâte désencrée et celle de la flottation qui retient notre attention.

Le principe de la flottation pour éliminer l'encre est basé sur : les propriétés physiques (dimensions des particules, dimensions des bulles d'air, consistance, température), les propriétés chimiques (dureté de l'eau, pH, agents collecteurs et moussants). Pour effectuer une bonne élimination de l'encre, il faut introduire de l'air dans la pâte, fixer les particules d'encre aux bulles d'air et séparer les bulles et la pâte (33).

Les bulles d'air injectées dans la cellule entraînent les particules d'encre à la surface où elles se concentrent sous forme de mousse noirâtre. La mousse est raclee et dirigée vers la sortie des rejets. En usine, ces rejets sont dirigés vers un clarificateur afin de pouvoir réutiliser partiellement l'eau contenue dans ces rejets.

L'application de la méthode UV serait donc intéressante pour un suivi en continu de la concentration des détergents anioniques aromatiques des rejets d'eaux grises afin de prévenir une accumulation de détergent dans le circuit fermé d'eau.

Nous avons donc fait à l'échelle de laboratoire des désencrages afin de recueillir des échantillons d'eaux grises et d'en déterminer la concentration en détergent anionique aromatique. Les résultats de la méthode UV sont comparés avec ceux de la méthode au bleu de méthylène.

6.2 Description des conditions de désencrage

La composition de vieux papiers utilisés dans cette étude est de 570,5 g de papier journal "Nouvelliste" imprimés par le procédé offset, et de 244,5 g de papier magazine "Marie-Claire" imprimés aussi par le procédé offset mais avec une élévation de température. Le papier est déchiqueté avant d'être mis au trituteur.

La trituration se fait dans une cuve et au fond se trouve une hélice. L'hélice peut tourner à vitesse variable. La vitesse de rotation choisie fut de 800 tours/minute. La température de l'eau, que l'on rajoute pour avoir une consistance entre 7,5 et 8%, est entre 45 et 50 °C. On ajuste par la suite le pH de la solution à 11 avec du NaOH (1N). On ajoute 0,75% de H₂O₂ pour décolorer les chromophores générés par le pH alcalin. Afin de prévenir la décomposition du peroxyde, on ajoute un agent chélatant pour complexer les ions métalliques, le DTPA à 0,3%, ainsi que du silicate de sodium, 12 g, pour former des structures colloïdales avec les ions métalliques. Nous avons utilisé comme surfactant le DBS à 0,1%. Le temps de rétention est de 20 minutes.

A la flottation la pâte est diluée dans 6,5 L d'eau du robinet. La consistance est de 0,5%. Le pH est de 10. La pâte est conditionnée à la cellule de flottation pendant 2 minutes à 50 °C. La vitesse de rotation de l'agitateur est de 1200 tours/minute. De l'air circule par la suite dans la cellule pendant 10 minutes pour provoquer de la mousse qui sépare l'encre de la pâte. La mousse recueillie sert pour les analyses en teneur de surfactant.

Les échantillons sont encore une fois filtrés sous vide et conservés à 4 °C. Trois flottations furent réalisées et pour le quatrième échantillon, 1 mg/L de DBS fut ajouté au troisième échantillon pour vérifier s'il n'y aurait pas d'interférence à la méthode UV causée par d'autres composants contenus dans l'échantillon.

TABLEAU 6.1 Relation entre la concentration en DBS calculée par UV et SABM pour différents échantillons de flottation

| MBAS (µg/L) | UV (µg/L) |
|-------------|-----------|
| 1012 ± 25 | 128 ± 20 |
| 851 ± 25 | 276 ± 20 |
| 1227 ± 25 | 728 ± 20 |
| 2266 ± 25 | 1032 ± 20 |

Les résultats montrent bien que les échantillons contiennent des interférents pour la méthode UV. Ces interférents peuvent aussi être des composants anioniques qui se retrouvent dans la phase organique lors de l'extraction au bleu de méthylène, on obtient donc des concentrations plus élevées par la méthode MBAS. Lorsqu'on regarde les concentrations des troisième et quatrième échantillons, on retrouve bien l'ajout de 1 mg/L de DBS par la méthode MBAS contrairement à la méthode UV. Cela montre bien la présence d'interférents. Ces interférents sont le silicate de Na et le DTPA qui absorbent aux mêmes longueurs d'onde que le DBS.

On constate que le DTPA possède une forte absorptivité puisqu'à la figure 6.1 sa concentration est de 0,016 % et la concentration du silicate de sodium est de 41 Be/20.

D'autres composants peuvent aussi interférer au dosage du DBS dans les rejets de flottation, comme des carboxylates que l'on retrouve dans l'encre. Il serait bon de procéder à une analyse pour déterminer tous les composants pouvant interférer dans le dosage du DBS.

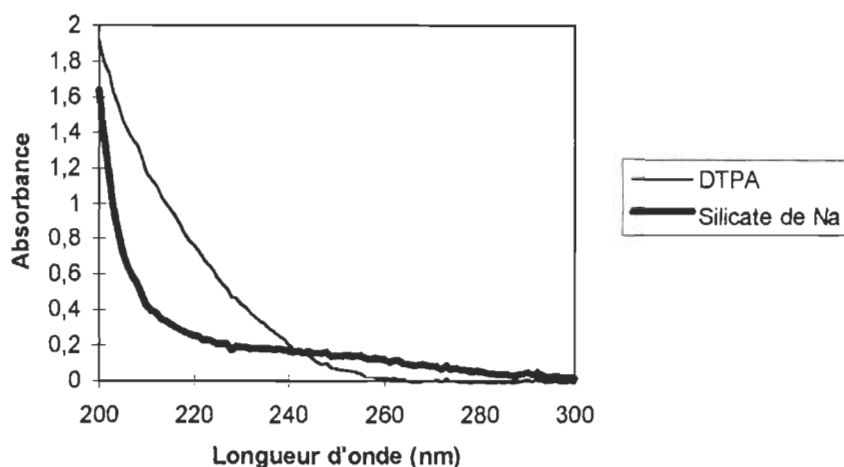


FIGURE 6.1 Spectre du DTPA et du silicate de sodium

6.3 Application industrielle

Il est intéressant de savoir que le même principe de la méthode d'analyse peut s'appliquer pour différentes sortes de détergents. Une usine de désencrage, Cascades CMD, a fourni un échantillon de mousse de flottation qui sortait d'un clarificateur de rejet.

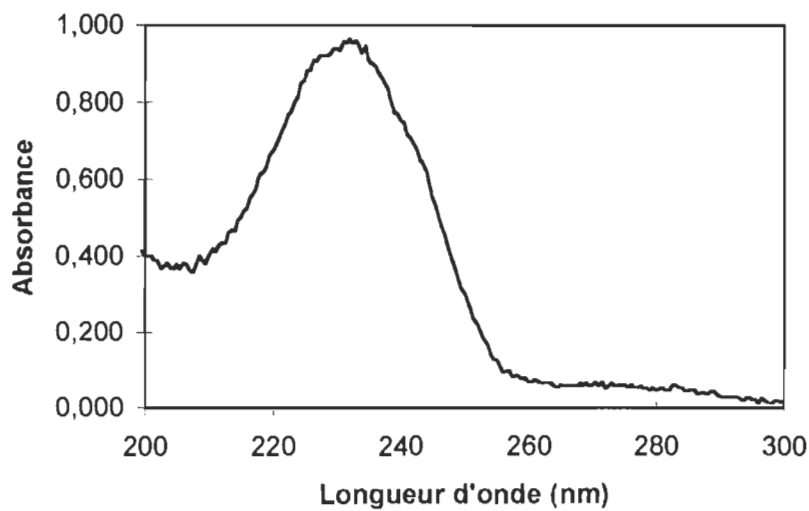


FIGURE 6.2 Spectre UV de l'acide gras polyoxyalkylène glycol éther (250 mg/L) en cuve de 1 cm (solvant : H₂O)

Cette eau doit retourner dans le système, comme au tritrateur par exemple. Cette eau ne doit pas contenir de détergent afin de prévenir l'accumulation dans le circuit. Dans le procédé de désencrage, le détergent utilisé était l'acide gras polyoxyalkylène glycol éther.

Le PGE en solution aqueuse possède un spectre d'absorbance UV avec une bande de 209 nm à 259 nm. Le maximum de cette absorbance se trouve à 232 nm avec un $\varepsilon_{232} = 3.692 \text{ L/g cm}$. Nous pouvons constater qu'avec une absorptivité aussi faible, il sera très difficile d'évaluer des concentrations comme celles du DBS.

6.4 Étalonnage de la méthode avec l'acide gras polyoxyalkylène glycol éther

L'étalonnage est réalisé avec 6 solutions étalons de concentrations variant de 5 mg/L à 250 mg/L. Encore une fois, une correction Allen est faite pour chaque moyenne des dix valeurs d'absorbance à 209, 232 et 259 nm. L'absorbance corrigée par Allen à 232 nm a permis l'établissement de la droite d'étalonnage d'équation :

$$\text{ABS}^*_{232} = [\text{PGE}] \cdot 3,2458 \text{ E-03} + 0,0086 \quad R^2 = 0,999975$$

Avec [PGE] : concentration de PGE exprimée en mg/L.

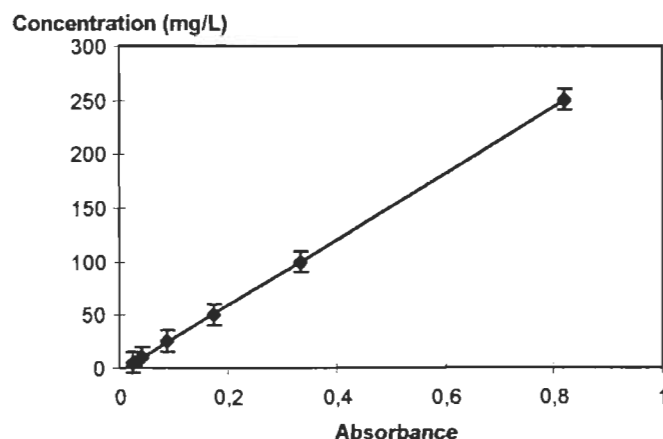


FIGURE 6.3 Courbe d'étalonnage du PGE à 232 nm en cuve de 1 cm (correction de Allen à 209, 232 et 259 nm)

La méthode est caractérisée selon la norme de l'annexe I :

gamme de dosage : 5 ppm à 250 ppm

limite de détection : 5 ppm

reproductibilité : 3,65 E-02 ppm

sensibilité : 3,25 E-03 u.a. L/mg

6.5 Ajouts de PGE dans un rejet clarifié d'eau grise

Des ajouts de PGE ont été effectués sur un échantillon filtré (0,45 µm) d'eau grise clarifiée de Cascades CMD. L'échantillon est dilué 20 fois. Les valeurs optimales d'approximation du fond spectral sont 214, 259 et 261 nm.

La relation entre la quantité ajoutée de PGE et la quantité dosée par notre méthode est linéaire avec une corrélation de $R^2 = 0,9860$ et d'équation :

$$[\text{PGE}]_{\text{calculée}} = 1,0294[\text{PGE}]_{\text{théorique}} - 2,0932$$

Avec [PGE] : mg/L

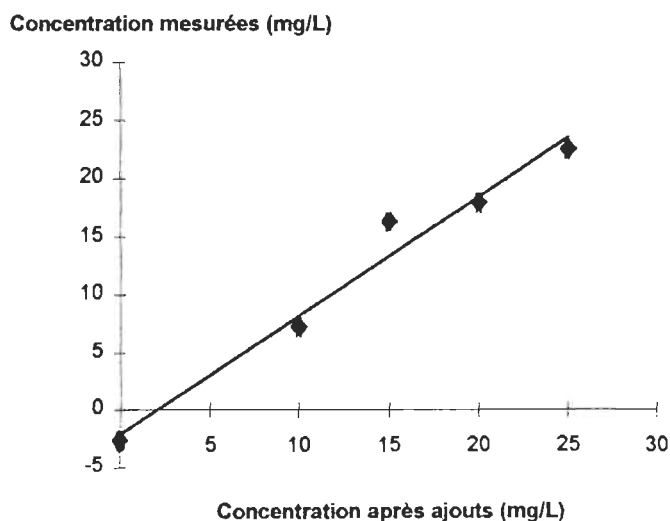


FIGURE 6.4 Ajouts dosés de PGE dans une eau grise clarifiée

Encore une fois, la dispersion des points peut être attribuable à l'adsorption du PGE sur les parois de la cuve. Par contre la pente de la droite est satisfaisante. Il est alors intéressant de constater qu'il faut bien connaître les composants de la matrice aqueuse. Comme le démontre ces derniers résultats, il est plus facile de retrouver la concentration des détergents lorsque la matrice aqueuse ne contient pas d'interférent comparativement aux résultats des échantillons de mousses de flottation en 6.2.

CHAPITRE VII

CONCLUSION

Pour permettre une mesure en continu de la qualité des eaux, nos recherches ont conduit au développement d'une méthode d'exploitation des propriétés absorptiométriques ultraviolettes des eaux naturelles et résiduaire ainsi que pour des eaux grises du procédé de désencrage.

La méthode proposée montre qu'il est possible de mesurer de faibles concentrations de surfactants anioniques benzéniques dans des matrices aqueuses. Les longueurs d'onde choisies permettent d'estimer le fond spectral UV de l'eau naturelle ou résiduaire, par une fonction polynomiale. Pour pouvoir retrouver les concentrations des ajouts de DBS dans une eau, il faut tenir compte de certains interférants comme les nitrates, qui masquent presque tout l'épaulement d'absorbance du DBS à 223 nm, c'est le cas pour les eaux naturelles. Pour une eau usée, les détergents non-ioniques interfèrent dans la détermination du DBS en absorbant au même endroit. Il y va de même pour les eaux grises qui ne sont pas clarifiées. Les interférences sont causées en majorité par les agents chélatants.

L'interférence des nitrates peut être éliminée à l'aide d'un calcul matriciel. Pour les détergents non-ioniques, nous utilisons une correction d'Allen ainsi que les absorptivités de ses deux bandes d'absorbances. Cette détermination peut devenir difficile en présence de phénols et d'acide urique. Certains constituants présents dans les eaux naturelles peuvent aussi fausser les résultats de la méthode en augmentant l'absorbance du DBS. Cette interférence est éliminée en utilisant l'absorbance de ce composé à 209 nm pour estimer sa contribution à 223 nm. Il n'y a par contre pas encore de moyen pour éliminer les interférences des agents chélatants et il faudrait savoir s'ils sont les seuls responsables de ces interférences.

Même si la méthode proposée montre quelques limites, elle peut s'appliquer à un suivi en continu de la concentration de détergents anioniques dans les eaux naturelles et résiduaires.

La méthode a été testée sur des échantillons d'eaux naturelles et résiduaires et s'avère comparable à la norme en vigueur. Elle possède un net avantage sur la norme, au niveau du délai d'obtention des résultats et du matériel utilisé.

Les problèmes restant à régler, pour une implantation dans le logiciel d'une station automatique, sont la filtration de l'échantillon pour éliminer les particules en suspension et le problème de la dilution ou de la diminution du trajet optique, nécessaire lorsque l'absorbance de l'eau dépasse 0,5 u.a.

Malheureusement, même si la spectroscopie UV multi-longueur d'onde demeure une méthode rapide et peu coûteuse, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques pour une analyse plus complète en raison de la complexité du milieu. Des possibilités de couplage de la spectroscopie ultraviolette avec ces techniques sont à envisager.

Il existe des techniques de décomposition des phénols halogénés ou non par ultrasons. La spectroscopie ultraviolette est utilisée pour l'étude de la cinétique de la décomposition ou simplement pour vérifier que la décomposition est terminée. L'utilisation de la conductivité est utilisée pour le dosage des halogènes libérés pendant la dégradation.

Un projet de couplage ultrasons-spectroscopie UV fait partie des prochains développements de recherche du laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de l'Université de Savoie. La suite exposée présente les capacités des ultrasons et de leur importance dans la chimie appliquée à la qualité des eaux, ainsi que les perspectives analytiques apportées par cette technologie couplée à l'absorptiométrie UV.

BIBLIOGRAPHIE

1. Poré, J., "Les dispersions aqueuses, suspensions, émulsions, mousses", Société des publications "Le cuir", Paris, France, pp. 215-216 (1976).
2. Macek, K.J., "Aquatic toxicity and hazard evaluation", ASTM STP 634 : 137 (1977).
3. Cairns, J., Harrison, R.M., "Instrumental analysis of pollutants", C.N. Hewitt, London and New-York, (1991).
4. Naffrechoux, E., "Application des propriétés d'absorption U.V. des eaux et des effluents à la réalisation d'une station de mesure de la pollution", Ph.D. Thèse, Université de Savoie, France, (1990).
5. Perkampus, H.-H., "UV-VIS spectroscopy and its applications", Springer-Verlag, New-York, (1992).
6. Levillain, P., Fompeydie, D., "Spectroscopie dérivée : intérêt, limites et applications", *Analisis*, 14 (01) : 1-20 (1986).
7. Leberre, A., "Analyse multicomposants en spectrométrie UV : méthode factorielle et cas limites", *Analisis*, 16 (9-10) : 491-501 (1988).
8. Dalibart, M., "Application de la micro-informatique à l'analyse quantitative multi-composants", *Spectra 2000*, 116 (14) : 69-76 (1986).
9. Cognet, L., Odier, M., "Pratique des stations d'alerte et d'analyse automatique des eaux", *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 123 : 51-57 novembre (1988).
10. Deleu, Y., "La surveillance automatique des eaux de surface en Belgique", *Trib. Cebedeau*, 468 (35) : 427-436 (1982).
11. Mathieu, J. L., "La mesure et le contrôle continu de qualité dans l'exploitation des eaux de surface et souterraines", *Génie rural*, décembre (1978).
12. Thomas, O., Martin-Bouyer, M., "Potentialité de la spectrophotométrie multi-longueurs d'onde pour le contrôle in-situ des eaux industrielles", Communication présentée au 4^{ème} colloque Européen, l'analyse au service de la qualité des eaux industrielle, octobre (1988).
13. Naffrechoux, E., Mazas, N., Thomas, O., "Identification rapide de la composante industrielle d'une eau résiduaire", *Environmental Technology*, 12 (1991).

14. Thomas, O., Theraulaz, F., Domeizel, M., Massiani, C., "UV spectral deconvolution : a valuable tool for waste water quality determination", *Environmental technology*, 14 : 1187-1192 (1993).
15. Thomas, O., Mazas, N., Massiani, C., "Determination of biodegradable dissolved organic carbon in waters with the use of UV absorptiometry", *Environmental technology*, 14 : 487-493 (1993).
16. Thomas, O., Gallot, S., Mazas, N., " Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for examination of natural waters and wastewaters part II. Determination of nitrate", *Fresenius J. Anal. Chem.* 338 : 238-240 (1990).
17. Thomas, O., Gallot, S., Naffrechoux, E., "Ultraviolet multiwavelength absorptiometry (UVMA) for examination of natural waters and wastewaters part III. Determination of chromium (VI)", *Fresenius J. Anal. Chem.* 338 : 241-244 (1990).
18. Oumedjeur, A., Thomas, O., "Dosage rapide du chrome (VI) dans les eaux naturelles", *Analisis*, 17 (04) : 221-224 (1989).
19. Naffrechoux, E., Fachinger, C., Suptil, J., "Diode-array ultraviolet detector for continuous monitoring of water quality", *Analytica chimica acta*, 270 : 187-193 (1992).
20. Jones, D. G., "Photodiode array detectors in UV-Vis spectroscopy : Part 1", *Analytical chemistry*, 57 (11) : 1207A-1214A (1985).
21. Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., Maspoch, S., Riba, J., "Precision of a diode-array spectrophotometer", *Analytica chimica acta*, 234 : 395-401 (1990).
22. Pageau, F., "Les nettoyeurs industriels et institutionnels", *Chimiste*, 10 (05) : 6-8 (1996).
23. Gonze, E., "Dosage des détergents par spectrophotométrie d'absorption ultraviolette", *Travail de fin d'études*, Université de Savoie, France, (1992).
24. Cross, J., "Anionic surfactants-chemical analysis", Vol. 8, surfactant science series, New-York, (1977).
25. Allard, D., "Les détergents industriels", *Chimiste*, 10 (05) : 8-10 (1996).
26. Comité européen de normalisation, "Qualité de l'eau - Dosage des agents de surface anioniques par mesurage de l'indice au bleu de méthylène SABM", EN 903, ISO 7875-1:1984 modifiée, octobre (1993).

27. Schmitt, T. M., "Analysis of surfactants" Vol. 40, surfactant science series, New-York, (1992).
28. Comité internationale de normalisation, "Qualité de l'eau - Etalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance", ISO 8466-1 : (1990).
29. Walter, J., Weber, J., "Determination of alkylbenzenesulfonates by ultraviolet spectrophotometry", Analytical chemistry, 34 (13) : 1844-1845 (1962).
30. Rodier, J., "L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer", 6è éd., Dunod, Paris, pp. 431-436 (1978).
31. Clesceri, L. E., Greenberg, A. E., Trussell, R. R., "Standard methods for the examination of water and wastewater", 17è éd., American Public Health association, Washington DC, pp. 5-59-5-63 (1989).
32. Maurer, W., "Investigation on wastewater pollutants using derivative spectroscopy", Intern. J. Environ. Chem., 9 : 237-248 (1981).
33. Parenteau, M., "Le désencrage aux zéolites", B. SC. Chimie, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (1995)

ANNEXE I

**Norme internationale ISO 8466-1 étalonnage et évaluation des
méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance**

| |
|--|
| EDF - DTG DOCUMENTATION |
| Destinataire M. LAURENT |
| Date 4 JAN 1991 |

NORME INTERNATIONALE

ISO
8466-1

Première édition
1990-03-01

Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance

Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage

*Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of
performance characteristics*

Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function



Numéro de référence
ISO 8466-1 : 1990 (F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 8466-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*.

L'ISO 8466 comprend les parties suivantes présentées sous le titre général *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance*:

- *Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage*
- *Partie 2: Stratégie d'étalonnage pour fonctions d'étalonnage non-linéaires*
- *Partie 3: Méthode d'addition des standards*
- *Partie 4: Évaluation de la limite de détection et de la limite de détermination d'une méthode analytique fondamentale.*

L'annexe A est donnée uniquement à titre d'information.

Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance

Partie 1:

Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 8466 décrit les phases d'évaluation des caractères statistiques de la fonction linéaire d'étalonnage. Elle est applicable aux méthodes exigeant un étalonnage. D'autres parties de l'ISO 8466 porteront sur la détermination de la limite de détection et de la limite de détermination, de l'effet des interférences et d'autres caractères de fonctionnement.

Elle est spécialement prévue pour l'évaluation de la méthode analytique et pour le calcul des caractéristiques de performance de la fonction d'étalonnage.

Afin d'obtenir des résultats analytiques comparables et pour servir de base au contrôle analytique de la qualité, l'étalonnage et l'évaluation des méthodes d'analyse doivent être effectués de façon uniforme.

2 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 8466, les définitions suivantes s'appliquent.

2.1 méthode d'analyse: Une méthode d'analyse se compose d'instructions de procédure, de mesure, d'étalonnage et d'évaluation (voir figure 1).

Tandis que les instructions de procédure et de mesure dépendent de la méthode et sont donc l'objet de la normalisation de la méthode en question, les instructions d'étalonnage et d'évaluation sont valables pour toute méthode d'analyse exigeant un étalonnage.

2.2 instruction d'étalonnage: Décrit la méthode permettant de déterminer la fonction d'étalonnage à partir de valeurs d'information, y_i , obtenues en mesurant des concentrations étalons données, x_i . La pente de la fonction d'étalonnage, b , en tant que mesure de la sensibilité de la méthode d'analyse, et l'écart-type de la méthode, s_{x_0} , sont des indices de performance et des caractères résultant de l'expérience d'étalonnage.

L'écart-type, s_{x_0} , permet de comparer les méthodes d'analyse indépendantes.

Pour l'utilisateur de la méthode, ces caractères représentent des critères de contrôle interne de la qualité en laboratoire.

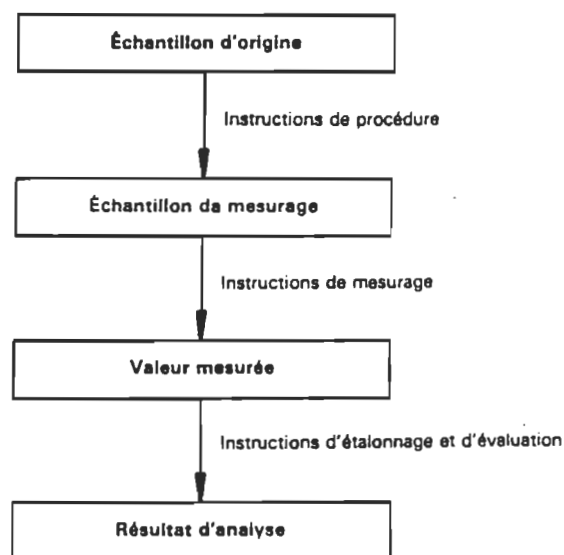


Figure 1 — Méthode d'analyse

2.3 instruction d'évaluation: Guide de calcul permettant de calculer des concentrations à partir des valeurs mesurées en utilisant la fonction d'étalonnage. En outre, l'intervalle de confiance permet d'évaluer la confiance à accorder au résultat d'analyse^[2].

2.4 valeurs mesurées: Valeurs initiales (par exemple l'extinction) dépendant de la concentration dans un système de mesure.

NOTE — Valeur mesurée et valeur d'information sont synonymes.

2.5 écart-type résiduel, s_y : L'écart-type résiduel chiffre la dispersion des valeurs d'information autour de la ligne de régression calculée. C'est un indice de performance qui décrit la fidélité de l'étalonnage.

Dans la présente partie de l'ISO 8466, l'écart-type de la méthode est l'écart-type de la performance de l'étalonnage.

2.6 écart-type de la méthode, s_{x_0} : Quotient de l'écart-type résiduel, s_y , par la sensibilité de la fonction d'étalonnage, b . C'est un indice de performance pour l'exécution de la méthode d'analyse, et il est valable dans l'étendue de travail (voir l'équation 13).

Dans la présente partie de l'ISO 8466, l'écart-type de la méthode est l'écart-type de la performance de l'étalonnage.

2.7 coefficient de variation de la méthode, V_{x_0} : Quotient de l'écart-type de la méthode, s_{x_0} , par la moyenne correspondante, \bar{x} , qui est le centre de l'étendue de travail. Voir aussi note en 2.5 et 2.6.

2.8 étendue de travail (d'une méthode d'analyse): Intervalle établi expérimentalement et prouvé statistiquement par l'étalonnage de la procédure entre la concentration ou la masse la plus faible et la concentration ou la masse la plus élevée. La limite la plus basse possible d'une étendue de travail est la limite de détection d'une méthode d'analyse.

2.9 homogénéité des variances: L'homogénéité des variances de l'ensemble des données telles que celles que l'on obtient à partir d'analyses répétées à différents niveaux, est confirmée si ces variances ne sont pas nettement en corrélation avec leurs concentrations respectives.

2.10 sensibilité de la méthode d'analyse: Est donnée par la pente de la fonction d'étalonnage de la méthode d'analyse complète, y compris les phases de procédure, dans l'étendue de travail en question.

2.11 échantillon de mesurage (échantillon de réaction): Un échantillon que l'on peut soumettre directement au mesurage du déterminant. On obtient normalement un échantillon de mesurage en ajoutant les réactifs requis à l'échantillon pour analyse. Bien sûr, les échantillons de mesurage et analytique sont identiques si l'on ne doit ajouter aucun réactif à l'échantillon analytique.

3 Symboles

| | |
|-----------|--|
| x_i | Concentration du $i^{\text{ème}}$ échantillon-étalon. |
| i | Indice 1, 2, ..., N des niveaux de concentration. |
| N | Nombre de niveaux de concentration (pour la présente partie de l'ISO 8466, $N = 10$). |
| x_1 | Concentration de l'échantillon-étalon au niveau le plus bas de l'étendue de travail (1 ^{er} échantillon type). |
| x_{10} | Concentration de l'échantillon-étalon au niveau le plus haut de l'étendue du travail (10 ^{ème} échantillon type). |
| $y_{i,j}$ | $j^{\text{ème}}$ valeur d'information pour la concentration x_i . |
| j | Indice 1, 2, ..., n_i de la répétition j du niveau i . |
| n_i | Nombre de répétitions par niveau x_i . |

| | |
|---------------------------|--|
| \bar{y}_i | Moyenne des valeurs d'information $y_{i,j}$ des échantillons-étalons, ayant la concentration x_i . |
| \hat{y}_i | Valeur d'information de la concentration étalon x_i calculée via la fonction d'étalonnage. |
| s_i^2 | Variances des valeurs d'information pour les analyses des échantillons-étalons, ayant la concentration x_i . |
| f_i | Degrés de liberté pour le calcul de la variance $f_i = n_i - 1$. |
| a | Blanc calculé (ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage). |
| b | Sensibilité de la méthode (pente de la ligne d'étalonnage, coefficient de régression). |
| \bar{x} | Moyenne des concentrations étalons x_i , résultant de l'expérience d'étalonnage. |
| \bar{y} | Moyenne des valeurs d'information, y_i , résultant de l'expérience d'étalonnage. |
| s_y | Écart-type résiduel. |
| s_{y1} | Écart-type résiduel, obtenu par calcul d'une régression linéaire. |
| s_{y2} | Écart-type résiduel obtenu par calcul d'une régression non linéaire. |
| DS^2 | Différence des variances. |
| y | Valeur d'information d'un échantillon analysé. |
| n | Nombre de répétitions sur le même échantillon analysé. |
| $\hat{\bar{y}}$ | Moyenne des valeurs d'information résultant de n répétitions. |
| \hat{x} | Concentration de l'échantillon analytique, calculée à partir de la valeur d'information y . |
| $\hat{\bar{x}}$ | Concentration de l'échantillon analytique, calculée à partir de la moyenne des valeurs d'information $\hat{\bar{y}}$. |
| $t(f_1, 1 - \alpha)$ | Valeur tabulée de la loi de t avec $f_1 = N - 2$ degrés de liberté et un niveau de confiance $(1 - \alpha)$ (variable t de la loi de Student). |
| $F(f_1, f_2, 1 - \alpha)$ | Valeur tabulée de la loi de F (Fisher-Snedecor) avec f_1 et f_2 degrés de liberté et un niveau de confiance $(1 - \alpha)$. |
| s_{x_0} | Écart-type de la méthode. |
| V_{x_0} | Coefficient de variation de la méthode. |
| $VB(\hat{x})$ | Intervalle de confiance pour la concentration \hat{x} . |
| $VB(\hat{\bar{x}})$ | Intervalle de confiance de la moyenne $\hat{\bar{x}}$ de la concentration. |

4.1.3 Test de linéarité [2, 6, 8]

Le test le plus simple pour contrôler la linéarité est la représentation graphique des données d'étalonnage avec la courbe de régression calculée. Une non-linéarité est évidente (voir figure 2).

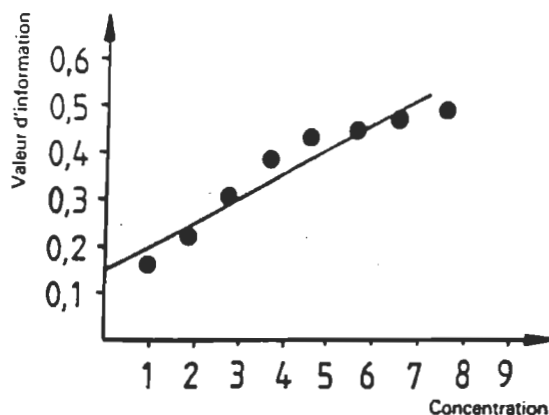


Figure 2 — Contrôle de la linéarité graphique

Dans le test statistique de linéarité, les données d'étalonnage sont utilisées pour calculer une fonction d'étalonnage linéaire, ainsi qu'une fonction d'étalonnage non linéaire, toutes deux présentant un écart-type résiduel s_{y1} ou s_{y2} .

La différence des variances DS^2 est calculée au moyen de l'équation (4):

$$DS^2 = (N - 2) s_{y1}^2 - (N - 3) s_{y2}^2$$

Degrés de liberté: $f = 1$.

DS^2 et les variances de la fonction d'étalonnage non-linéaire sont soumis à un test de F en vue d'examiner des différences significatives.

La valeur de PG requise pour le test de F est calculée au moyen de l'équation (5)

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad \dots (5)$$

Décision:

a) Si $PG < F$: La fonction d'étalonnage non linéaire ne donne pas un ajustement amélioré; par exemple, la fonction d'étalonnage est linéaire. *conséquent*

b) Si $PG > F$: L'étendue du travail doit être réduite le plus possible pour obtenir une fonction d'étalonnage linéaire; sinon, les valeurs d'information provenant des échantillons analysés doivent être évaluées en utilisant une fonction d'étalonnage non linéaire.

4.2 Étalonnage et caractéristiques de la méthode

Après avoir déterminé l'étendue de travail finale, on analyse dix échantillons-étalons conformément à toutes les phases de la méthode d'analyse afin d'obtenir ($N = 10$) valeurs y_i mesurées (voir tableau 2).

Le mesurage par rapport à un blanc réactif n'est pas admis, étant donné que l'on perd ainsi l'information précieuse de l'amplitude du blanc. Le milieu de comparaison permettant de mettre l'instrument à zéro est toujours, si possible, un solvant pur (par exemple de l'eau pure).

Tableau 2 — Relevé de régression linéaire simple

| i | x_i | x_i^2 | y_i | y_i^2 | $x_i \cdot y_i$ |
|----------------|-------|---------|-------|---------|-----------------|
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| 4 | | | | | |
| 5 | | | | | |
| 6 | | | | | |
| 7 | | | | | |
| 8 | | | | | |
| 9 | | | | | |
| 10 = N | | | | | |
| $\sum_{i=1}^N$ | | | | | |

Les dix jeux de données, constitués de valeurs x_i et y_i , sont soumis à une analyse de régression linéaire permettant d'obtenir les coefficients a et b de la fonction d'étalonnage qui décrivent la corrélation linéaire entre la concentration x , variable indépendante, et la valeur mesurée y , variable dépendante.

La fonction d'étalonnage ainsi que les caractéristiques de la méthode devraient résulter de données obtenues à partir d'une étendue de travail x_1 à x_{10} , telle qu'elle a été établie à partir du mesurage, non corrigée pour les blancs réactifs. On ne doit généralement inclure aucune valeur de blanc (concentration $x = 0$) dans l'expérience d'étalonnage, et donc dans la méthode des moindres carrés de la régression.

La fonction d'étalonnage linéaire est donnée par l'équation (6)

$$y = a + bx \quad \dots (6)$$

On obtient les coefficients à partir des équations (7) pour la sensibilité (pente de la fonction d'étalonnage) et (8) pour l'origine des ordonnées (blanc réactif calculé)

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots (7)$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} \quad \dots (8)$$

Les coefficients donnent une estimation de la fonction réelle, laquelle est limitée par la dispersion inévitable de la méthode. La

fidélité de l'estimation est quantifiée par l'écart-type résiduel s_y , sous forme de mesure de la dispersion des valeurs d'information autour de la ligne d'étalonnage, comme donné par l'équation (9)

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N-2}} \quad (9)$$

4.3 Estimation Evaluation

On obtient la concentration d'un échantillon analysé

a) à partir d'une valeur mesurée y , pour avoir \hat{x}

$$\hat{x} = \frac{y - a}{b} \quad \dots (10)$$

où

b) à partir de la moyenne d'une série de répétitions \bar{y} , obtenues sur le même échantillon d'origine, pour avoir $\hat{\bar{x}}$

$$\hat{\bar{x}} = \frac{\bar{y} - a}{b} \quad \dots (11)$$

Quant à l'incertitude d'un résultat analytique, il ne faut pas oublier que l'erreur analytique se compose de l'incertitude de la détermination de la valeur mesurée, et de l'incertitude de l'estimation des coefficients de régression^[2].

De la loi de la propagation de l'erreur, on déduit ce qui suit: pour chaque valeur x , il existe un intervalle de confiance pour la valeur réelle y , dont les points limites se trouvent sur deux tracés hyperboliques encadrant la droite d'étalonnage. Entre ces deux tracés, on peut s'attendre à ce que la fonction réelle d'étalonnage ait un seuil de signification α , déterminé par la variable de Student pour $N - 2$ degrés de liberté et un niveau de confiance de $1 - \alpha$.

Les intervalles de confiance des résultats analytiques, calculés à partir de la fonction d'étalonnage, sont donnés par les intersections avec les tracés hyperboliques respectifs à la figure 3. L'estimation des intervalles de confiance est obtenue à partir de l'équation (12)^[7]

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{\bar{x}} \pm VB(\hat{\bar{x}})$$

$$\hat{x}_{1,2} = \frac{\bar{y} - a}{b} \pm$$

$$\pm \left(\frac{s_y \cdot t}{b} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad \dots (12)$$

NOTE — Si $n = 1$, $\hat{x}_{1,2} = \hat{x}_{1,2}$.

L'équation (12) indique que l'intervalle de confiance $VB(\hat{\bar{x}})$ encadre la valeur analytique réelle avec une étendue régie par la sûreté statistique de la loi de Student. L'amplitude de $VB(\hat{\bar{x}})$ est principalement déterminée par le nombre de répétitions n et leurs résultats, la moyenne des valeurs d'information \bar{y} ainsi

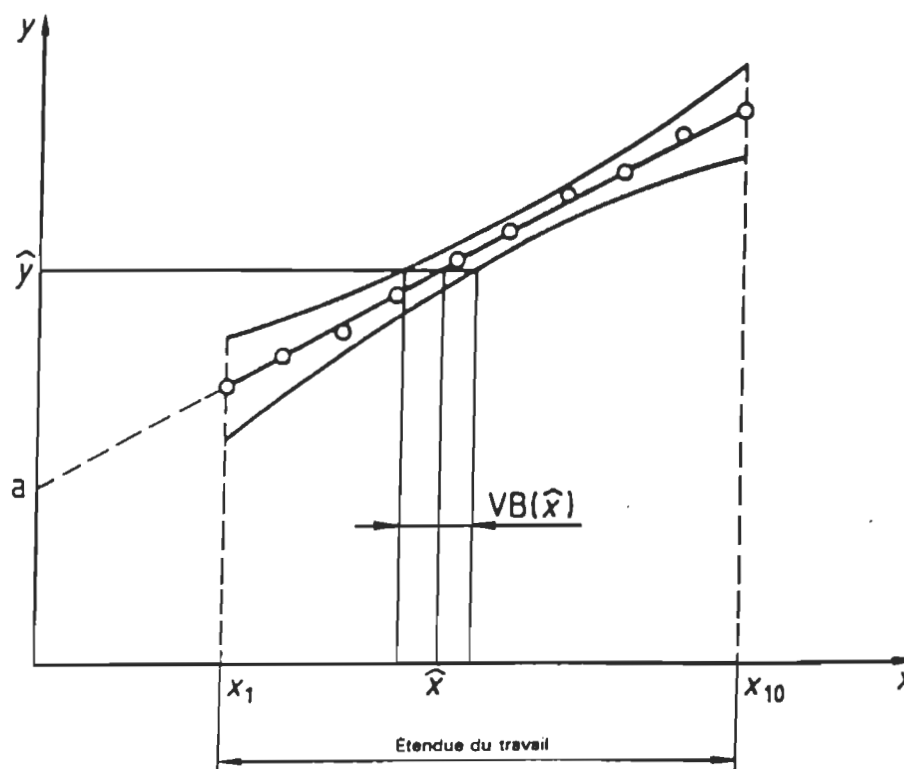


Figure 3 — Étendue de travail x_1 à x_{10} , droite d'étalonnage avec bande de confiance et un résultat analytique unique avec son intervalle de confiance approprié

que les caractéristiques de la méthode, l'écart-type résiduel s_y et la sensibilité b .

La qualité de la méthode d'analyse augmente donc lorsque la sensibilité augmente et que l'écart-type résiduel diminue.

L'écart-type de la méthode, s_{x_0} [voir équation (13)] est le caractère qui permet à l'analyste de vérifier la qualité de son propre travail.

$$s_{x_0} = \frac{s_y}{b} \quad (13)$$

Pour comparer les différentes méthodes d'analyse normalisées, le coefficient de variation de la méthode, exprimé en pourcentage, est donné par l'équation (14).

$$V_{x_0} = \frac{s_{x_0}}{\bar{x}} \times 100 \quad (14)$$

Exemple

On utilise la détermination photométrique du nitrite pour évaluer l'étalonnage et l'estimation des caractéristiques statistiques de la méthode qui lui fait suite ainsi que leur influence sur les résultats finaux de l'évaluation.

4.1 Choix de l'étendue de travail

Pour l'analyse de l'eau potable et de l'eau de surface, une étendue de travail de 0,05 mg à 0,5 mg (NO_2^-)/l est appropriée.

Tableau 3 — Relevé de l'étalonnage de NO_2^-

| i | x_i mg/l | $y_{i,1}$ | $y_{i,2}$ | $y_{i,3}$ | $y_{i,4}$ | $y_{i,5}$ | $y_{i,6}$ | $y_{i,7}$ | $y_{i,8}$ | $y_{i,9}$ | $y_{i,10}$ |
|----------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 1 | 0,05 | 0,140 | 0,143 | 0,143 | 0,146 | 0,144 | 0,145 | 0,144 | 0,146 | 0,145 | 0,148 |
| 2 | 0,10 | 0,281 | | | | | | | | | |
| 3 | 0,15 | 0,405 | | | | | | | | | |
| 4 | 0,20 | 0,535 | | | | | | | | | |
| 5 | 0,25 | 0,662 | | | | | | | | | |
| 6 | 0,30 | 0,789 | | | | | | | | | |
| 7 | 0,35 | 0,916 | | | | | | | | | |
| 8 | 0,40 | 1,058 | | | | | | | | | |
| 9 | 0,45 | 1,173 | | | | | | | | | |
| 10 = \bar{N} | 0,50 | 1,303 | 1,302 | 1,300 | 1,304 | 1,300 | 1,296 | 1,295 | 1,301 | 1,296 | 1,306 |

Tableau 4 — Relevé pour l'analyse de variance. Objet: nitrite

| i | x_i mg/l | $y_{i,1}$ Ext.* | $y_{i,2}$ Ext.* | $y_{i,3}$ Ext.* | $y_{i,4}$ Ext.* | $y_{i,5}$ Ext.* | $y_{i,6}$ Ext.* | $y_{i,7}$ Ext.* | $y_{i,8}$ Ext.* | $y_{i,9}$ Ext.* | $y_{i,10}$ Ext.* | s_i^2 mg ² /l ² |
|-----|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--|
| 1 | 0,05 | 0,140 | 0,143 | 0,143 | 0,146 | 0,144 | 0,145 | 0,144 | 0,146 | 0,145 | 0,148 | $4,67 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | 0,50 | 1,303 | 1,302 | 1,300 | 1,304 | 1,300 | 1,296 | 1,295 | 1,301 | 1,296 | 1,306 | $13,56 \cdot 10^{-6}$ |

* Ext.: (extinction)

5.1.1 Test d'homogénéité des variances¹⁾

Conformément à la méthode décrite en 4.1.1, on a déterminé les variances s_i^2 des valeurs d'information obtenues à partir des concentrations types à la limite inférieure ou supérieure de l'étendue de travail (voir tableau 4).

La valeur d'essai PG pour l'essai F est calculée à partir de l'équation (3) donnée en 4.1.

$$PG = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} = \frac{13,54 \times 10^{-6}}{4,67 \times 10^{-6}} = 2,9$$

Si l'on consulte le tableau $F^{(5)}$ pour $f_1 = f_2 = n - 1 = 9$ degrés de liberté pour les variances s_1^2 et s_{10}^2 , on obtient

$$F(9,9; 0,99) = 5,35$$

La comparaison de la valeur calculée PG avec la valeur tabulée indique une différence aléatoire entre les variances examinées. Les variances sont homogènes, on peut effectuer l'analyse de régression simple.

5.1.2 Test de linéarité

Une fonction de régression non linéaire peut être obtenue¹²⁾ suivant

$$y = 0,0135 + 2,62x - 0,0818x^2, \text{ ce qui donne un écart-type résiduel de } s_{y2} = 0,0052 \text{ mg/l.}$$

¹⁾ Dans un but de transparence, toutes les dimensions ont été omises intentionnellement dans toutes les équations, sans qu'il y ait d'ambiguïté. Les dimensions ont été ensuite ajoutées au résultat.

Les écarts-types résiduels de la fonction d'étalonnage linéaire et non linéaire, s_{y1} et s_{y2} sont comparés :

$$s_{y1} = 0,005 \text{ 2 mg/l (voir 5.2 pour le calcul)}$$

$$s_{y2} = 0,005 \text{ 2 mg/l}$$

Les deux écarts-types étant égaux, la différence des variances DS^2 [voir équation (4)] n'a pas besoin d'être calculée. La fonction d'étalonnage non linéaire ne donne pas d'ajustement amélioré, par exemple la fonction d'étalonnage est linéaire.

5.2 Étalonnage et caractéristiques de la méthode

À partir du moment où les conditions requises pour la réalisation d'une régression linéaire simple sont remplies, la fonction d'étalonnage et les caractéristiques de la méthode peuvent être calculées à l'aide des équations (7), (8) et (13). Les résultats sont indiqués au tableau 5.

La pente, b , en tant que mesure de la sensibilité, est calculée au moyen de l'équation (7)

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} = 2,575 \text{ 2} \left[\frac{\text{Ext. 1}}{\text{mg}} \right]$$

L'ordonnée à l'origine, a , (blanc réactif calculé) est calculée au moyen de l'équation (8)

$$a = \bar{y} - b \bar{x} = 0,726 \text{ 2} - 2,575 \text{ 2} \times 0,275 = 0,018 \text{ Ext.}$$

L'écart-type résiduel type, s_y , est calculé au moyen de l'équation (9)

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} = 0,005 \text{ 2 mg/l}$$

L'équation de la droite est donnée par l'équation (6)

$$y = 0,018 + 2,575 \text{ 2 } x$$

L'écart-type de la méthode est calculé au moyen de l'équation (13)

$$s_{ro} = \frac{s_y}{b} = \frac{0,005 \text{ 2}}{2,575 \text{ 2}} = 0,002 \text{ 0}$$

Le coefficient de variation de la méthode, exprimé en pourcentage, est donné par l'équation (14)

$$V_{ro} = \frac{s_{ro}}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0,002 \text{ 0} \times 100}{0,275} = 0,73$$

5.3 Évaluation

5.3.1 Détermination simple

L'analyse d'un échantillon inconnu, effectuée de la même façon que l'analyse des étalons, a donné une valeur d'information $\hat{y} = 0,641$ (extinction). Le résultat analytique a été obtenu à l'aide de l'équation (12), au niveau de confiance 95 %, $t(8; 0,95) = 2,31$.

$$\hat{x}_{1,2} = \frac{0,641 - 0,018}{2,575} \pm$$

$$\pm \left(0,002 \text{ 0} \times 2,31 \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{1} + \frac{(0,641 - 0,726 \text{ 2})^2}{(2,575)^2 \times 0,208 \text{ 25}}} \right)$$

$$= (0,242 \pm 0,005) \text{ mg/l}$$

La valeur réelle de la concentration devrait donc se trouver dans l'intervalle $0,237 < x < 0,247 \text{ mg/l}$, au niveau de confiance de 0,95.

5.3.2 Analyse répétée

Pour trois déterminations répétées, la méthode d'analyse a donné les valeurs d'information 0,641; 0,631 et 0,633.

Calcul du résultat analytique :

$$\hat{x}_{1,2} = \frac{0,635 - 0,018}{2,575} \pm$$

$$\pm \left(0,002 \text{ 0} \times 2,31 \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{3} + \frac{(0,635 - 0,726 \text{ 2})^2}{(2,575)^2 \times 0,208 \text{ 25}}} \right)$$

$$= (0,240 \pm 0,003) \text{ mg/l}$$

La valeur réelle de la concentration devrait donc se trouver dans l'intervalle $0,237 < x < 0,243 \text{ mg/l}$, au niveau de confiance de 0,95.

Tableau 5 — Relevé de régression

| i | x_i mg/l | y_i | i | x_i mg/l | y_i | i | x_i mg/l | y_i |
|---|---------------|-------|-----|---------------|-------|----------------|---------------|-------|
| 1 | 0,05 | 0,140 | 5 | 0,25 | 0,662 | 9 | 0,45 | 1,173 |
| 2 | 0,10 | 0,281 | 6 | 0,30 | 0,789 | 10 | 0,50 | 1,303 |
| 3 | 0,15 | 0,405 | 7 | 0,35 | 0,918 | $\sum_{i=1}^N$ | 2,75 | 7,262 |
| 4 | 0,20 | 0,535 | 8 | 0,40 | 1,058 | | | |
| $\bar{x} = 0,275 \text{ mg/l}$ $\bar{y} = 0,726$ (Extinction) | | | | | | | | |

Annexe A (informative)

Bibliographie

- [1] VONDERHEID, C., DAMMAN, V., DURR, W., FUNK, W. and KRUTZ, H., Statistical methods and performance characteristics for the assessment and comparison of analytical procedures. An approach to standardization, *Vom Wasser* **57**, (1981), pp. 59-74.
- [2] MANDEL, J., The statistical analysis of experimental data, *Interscience Publ.*, J. Wiley & Sons, (1964), New York.
- [3] GOTTSCHALK, G., Standardization of quantitative analytical procedures, *Z. Anal. Chem.* **275**, (1975), pp. 1-10.
- [4] FRANKE, J.P., de ZEEW, R.A. and HAKKERT, R., Evaluation and optimization of the standard addition method for atomic absorption spectrometry and anodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.* **50**, (1978), pp. 134-1380.
- [5] GRAF, U., HENNING, H.J. and STANGE, K., Formulae and tables of mathematical statistics, 2nd Edition, *Springer Verlag*, (1966), Berlin, Heidelberg, New York.
- [6] SACHS, L., Methods for statistical evaluation, 3rd Edition, *Springer Verlag*, (1971), Berlin, Heidelberg, New York.
- [7] BROWNLIE, K.A., Statistical theory and methodology in science and engineering, J. Wiley & Sons, (1965), New York.
- [8] DOERFFEL, K., Statistics in chemical analysis, *VEB-Verlag für die Grundstoffindustrie*, (1966), Leipzig.
- [9] WAGNER, R., Evaluation of BOD-dilution series — Presentation of a computer program *Vom Wasser* **58**, (1982), pp. 231-255.
- [10] Commissariat à l'énergie atomique, *Statistique appliquée à l'exploitation des mesures*, tome 2, Masson, (1978), pp. 345-379.

CDU 543.3 : 53.088

Descripteurs: eau, qualité, essai, analyse chimique, étalonnage, analyse statistique.

Prix basé sur 8 pages

ANNEXE II

Norme européenne NF EN 903 ISO 5667-3 dosage des agents de surface anioniques par mesurage de l'indice au bleu de méthylène SABM

CDU 625.1/.3:620.1:543.3:661.185.1

Descripteurs : eau, qualité, essai des eaux, analyse chimique, dosage, agent de surface, agent de surfac
anionique, méthode spectrophotométrique, échantillonnage.

Version française

**Qualité de l'eau — Dosage des agents de surface anioniques
par mesurage de l'indice au bleu de méthylène SABM**
(ISO 7875-1:1984 modifiée)

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von
anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch
Messung des Methylenblau-Index MBAS
(ISO 7875-1:1984 modifiziert)

Water quality — Determination of anionic
surfactants by measurement of the methylene
blue index MBAS
(ISO 7875-1:1984 modified)

La présente norme européenne a été adoptée par le CEN le 1993-10-15. Les membres du CEN sont tenus de se soumettre au Règlement Intérieur du CEN/CENELEC qui définit les conditions dans lesquelles doit être attribué, sans modification, le statut de norme nationale à la norme européenne.

Les listes mises à jour et les références bibliographiques relatives à ces normes nationales peuvent être obtenues auprès du Secrétariat Central ou auprès des membres du CEN.

Les normes européennes existent en trois versions officielles (allemand, anglais, français). Une version faite par traduction sous la responsabilité d'un membre du CEN dans sa langue nationale et notifiée au Secrétariat Central, a le même statut que les versions officielles.

Les membres du CEN sont les organismes nationaux de normalisation des pays suivants : Allemagne, Autriche, Belgique, Danemark, Espagne, Finlande, France, Grèce, Irlande, Islande, Italie, Luxembourg, Norvège, Pays-Bas, Portugal, Royaume-Uni, Suède et Suisse.

CEN

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Europäisches Komitee für Normung
European Committee for Standardization

Secrétariat Central : rue de Stassart 36, B-1050 Bruxelles

Avant-propos

Le texte de la Norme internationale ISO 7875-1:1984 «Qualité de l'eau — Dosage des agents de surface — Partie 1 : Dosage des agents de surface anioniques par la méthode spectrométrique au bleu de méthylène» élaboré par l'ISO/TC 147 «Qualité de l'eau», avec des modifications communes, élaborées par le Comité Technique CEN/TC 230 «Analyse de l'eau» a été soumis au vote formel et adopté par le CEN comme norme européenne.

Cette norme européenne devra recevoir le statut de norme nationale, soit par publication d'un texte identique, soit par entérinement, au plus tard en avril 1994, et toutes les normes nationales en contradiction devront être retirées au plus tard en avril 1994.

La norme a été adoptée et conformément au Règlement Intérieur du CEN/CENELEC, les pays suivants sont tenus de mettre cette norme européenne en application : Allemagne, Autriche, Belgique, Danemark, Espagne, Finlande, France, Grèce, Irlande, Islande, Italie, Luxembourg, Norvège, Pays-Bas, Portugal, Royaume-Uni, Suède et Suisse.

Notice d'entérinement

Le texte de la norme internationale ISO 7875-1 a été approuvé par le CEN comme norme européenne avec les modifications communes indiquées ci-dessous.

- 1) Le titre a été modifié et précisé afin d'indiquer clairement que le dosage traite du paramètre global indice SABM (Indice Substances Actives vis-à-vis du Bleu de Méthylène).
- 2) Les articles «Objet» et «Domaine d'application» ont été regroupés et le texte a été modifié en cohérence avec le titre.
- 3) Dans le paragraphe 7.1 (ISO : 8.1) le texte a été modifié en cohérence avec le titre.
- 4) Dans les paragraphes 7.2 et 7.3 (ISO : 8.2) les indices de A_0 et A_1 ont été corrigés.
- 5) Dans le paragraphe 7.3 (ISO : 8.3) le texte a été modifié en cohérence avec le titre.
- 6) Dans le paragraphe 8.1 (ISO : 9.1) la concentration en masse de l'agent de surface anionique a été remplacée par l'indice SABM. De plus, les indices de A_1 et A_0 ont été corrigés.

0 Introduction

Les agents de surface anioniques naturels et synthétiques peuvent être déterminés comme substances actives vis-à-vis du bleu de méthylène (SABM) et mesurés en tant qu'indice SABM, paramètre global.

1 Domaine d'application

Dans les conditions expérimentales, les composés de type sulfonates et sulfates sont principalement mesurés mais des interférences positives et négatives peuvent se produire (voir article 9).

La méthode est applicable aux eaux destinées à la consommation humaine, aux eaux de surface et aux eaux résiduaires, par exemple pour la détermination de la dégradation primaire des agents de surface dans des systèmes d'essai contenant des eaux résiduaires synthétiques ou naturelles.

Ceci s'applique à la fois à l'échelle du laboratoire et aux usines de traitement d'eaux résiduaires.

Dans le cas d'effluents provenant d'usines municipales de traitement des eaux résiduaires, l'indice SABM comprend non seulement les agents de surfaces synthétiques, mais également en quantité importante les agents de surfaces anioniques naturels.

Cette méthode est applicable à des concentrations comprises entre 0,1 mg/l et 5,0 mg/l et la limite de détection est d'environ 0,05 mg/l pour des solutions étalons d'agents de surface préparées dans l'eau distillée.

2 Références normatives

Cette norme européenne comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Ces références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et les publications sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à cette norme européenne que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière édition de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

EN 25667-2:1993 Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 2 : Guide général sur les techniques d'échantillonnage.

ISO 5667-3:1985 Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3 : Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.

3 Principe

Formation en milieu alcalin, avec le bleu de méthylène, de sels colorés. Extraction de ces sels par le chloroforme et traitement acide de la solution chloroformique. Élimination des interférences par extraction du composé substance anionique-bleu de méthylène des solutions alcalines et agitation de l'extrait en présence d'une solution acide de bleu de méthylène. Séparation de la phase organique et mesurage spectrométrique de son absorbance à la longueur d'onde du maximum d'absorption de 650 nm. Évaluation au moyen d'une courbe d'étalonnage. Pour des raisons de pureté et de stabilité, l'ester méthylique de l'acide dodécylbenzène sulfonique (type tétrapropylène, masse moléculaire relative 340) est préféré comme étalon, mais d'autres produits étalons peuvent être utilisés (voir la note de 4.11). Préparation de la solution d'étalonnage à partir de l'ester de l'acide dodécylbenzène sulfonique après saponification en sel de sodium. Calcul de l'indice SABM (substances actives vis-à-vis du bleu de méthylène) en tant que dodécylbenzène sulfonate de sodium (voir 8.1).

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indications différentes, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Chlorure de sodium (NaCl)

4.2 Acétate d'éthyle ($C_4H_8O_2$), récemment distillé

ATTENTION : L'acétate d'éthyle est inflammable et toxique.

4.3 Chloroforme ($CHCl_3$)

ATTENTION : Le chloroforme est supposé cancérigène.

Si nécessaire [par exemple, s'il donne lieu à des résultats élevés dans les essais à blanc (7.2)], purifier le chloroforme par filtration sur alumine Al_2O_3 (qualifié neutre, W 200).

NOTE : En raison de la toxicité du chloroforme, il serait désirable de le remplacer par un autre solvant. Des recherches en ce sens sont en cours.

4.4 Éthanol (C_2H_5OH), 95 % (V/V)

4.5 Méthanol (CH_3OH), récemment distillé. Afin d'éviter des résultats élevés dans les essais à blanc (7.2), conserver le méthanol dans une bouteille en verre.

4.6 Acide sulfurique (H_2SO_4), 0,5 mol/l

4.7 Hydroxyde de sodium éthalonique (NaOH), 0,1 mol/l

Dissoudre 4 g de NaOH en pastilles dans de l'éthanol (4.4) et diluer à 1 000 ml avec le même éthanol.

4.8 Bleu de méthylène, solution neutre

NOTE : Le bleu de méthylène solide utilisé devrait être le plus pur disponible.

Dissoudre 0,350 g de bleu de méthylène dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

Préparer la solution au moins 24 h à l'avance.

Cette solution reste stable pendant au moins deux semaines.

L'absorbance de la phase chloroformique de l'essai à blanc (voir 7.2), mesurée par rapport au chloroforme, ne doit pas dépasser 0,02 pour 10 mm d'épaisseur de couche à 650 nm. Pour des absorbances plus élevées du blanc, utiliser d'autres lots de bleu de méthylène et/ou purifier par extraction la solution de bleu de méthylène, de la façon suivante.

Introduire la solution de bleu de méthylène dans une ampoule à décanter suffisamment grande. Pour chaque portion de 100 ml de la solution de bleu de méthylène, ajouter 200 ml de la solution tampon (4.10) et 200 ml de chloroforme (4.3). Agiter pendant 30 s et laisser décanter. Soutirer la phase chloroformique aussi complètement que possible et rincer sans agiter la phase aqueuse avec 60 ml de chloroforme pour chaque portion de 100 ml de la solution de bleu de méthylène. Répéter l'extraction et le rinçage, comme précédemment. Éliminer les extraits chloroformiques et les recueillir pour réemploi après traitement.

4.9 Bleu de méthylène, solution acide

Dissoudre 0,350 g de bleu de méthylène dans 500 ml d'eau et ajouter 6,50 ml d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$). Diluer à 1 000 ml avec de l'eau après avoir mélangé.

Préparer la solution au moins 24 h à l'avance.

L'absorbance de la phase chloroformique de l'essai à blanc (voir 7.2) mesurée par rapport au chloroforme, ne doit pas dépasser 0,02 pour 10 mm d'épaisseur de couche à 650 nm. Pour des absorbances plus élevées du blanc, laver la solution de bleu de méthylène deux fois avec du chloroforme pour la purifier (voir 4.8) ou utiliser d'autres lots de bleu de méthylène.

4.10 Solution tampon, pH 10

4.10.1 Dissoudre 24 g d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) et 27 g de carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3) dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

4.10.2 Comme alternative, en particulier pour de l'eau très dure, on peut préparer la solution tampon de la façon suivante.

4.10.2.1 *Tétraborate disodique, ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 0,05 mol/l*

Dissoudre 19 g de tétraborate disodique décahydraté dans 1 000 ml d'eau.

Cette solution, conservée dans une bouteille en verre bouchée, reste stable pendant au moins deux semaines.

4.10.2.2 *Hydroxyde de sodium, (NaOH), 0,1 mol/l*

Dissoudre 4 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans 1 l d'eau.

Cette solution, conservée dans une bouteille en verre bouchée avec un bouchon de polyéthylène, reste stable pendant au moins deux semaines.

4.10.2.3 *Borate, solution alcaline*

Mélanger à volumes égaux la solution de tétraborate de sodium (4.10.2.1) et la solution d'hydroxyde de sodium (4.10.2.2).

Cette solution, conservée dans une bouteille en verre bouchée avec un bouchon de polyéthylène, reste stable pendant au moins une semaine.

4.11 Méthylester de l'acide dodécylbenzène sulfonique ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$) type tétrapropylène, solution étalon

Peser, de préférence à l'aide d'une pipette à peser, 400 mg à 450 mg de méthylester de l'acide dodécylbenzène sulfonique, à 0,1 mg près, dans un ballon à fond rond et ajouter 50 ml de la solution éthalonique d'hydroxyde de sodium (4.7) et un régulateur d'ébullition. Adapter le réfrigérant à reflux et faire bouillir pendant 1 h. Refroidir, rincer le réfrigérant ainsi que le joint en verre rodé avec environ 30 ml d'éthanol (4.4) et ajouter les liquides de lavage au contenu du ballon. Neutraliser la solution avec de la solution d'acide sulfurique (4.6), en présence de la solution de phénolphthaléine (4.12), jusqu'à décoloration. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et mélanger.

Cette solution reste stable pendant six mois au moins.

NOTE : Bien que le méthylester de l'acide dodécylbenzène sulfonique soit préférable car il constitue un étalon non hygroscopique garanti, la courbe d'étalonnage (voir 7.3) peut être établie, en alternative, à l'aide de sel de sodium de l'acide dodécane sulfonique-1 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_3\text{S}$), de l'acide dodécane sulfonique-1 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) ou de l'acide dioctyl sulfosuccinique ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$), disponible dans le commerce.

4.12 Phénolphthaléine, solution indicateur

Dissoudre 1,0 g de phénolphthaléine dans 50 ml d'éthanol (4.4) et ajouter, en remuant sans arrêt, 50 ml d'eau. Éliminer par filtration tout précipité obtenu.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 pH-mètre, équipé d'électrodes en verre appropriées.

5.2 Spectromètre à sélecteur de radiations à variation discontinue, permettant des mesurages à une longueur d'onde de 650 nm, équipé de cuves de 10 mm à 50 mm.

5.3 Appareil d'extraction en courant gazeux (voir figure 1 ; l'appareil est disponible dans le commerce).

Le diamètre du disque fritté doit être égal au diamètre intérieur du tube.

NOTE : Pour faciliter le nettoyage, il est préférable que l'appareil soit équipé d'un raccord sphérique situé sous l'ampoule à décanter. Le statif devrait également être démontable.

NOTE SUR LE NETTOYAGE PRÉALABLE DE LA VERRERIE : Toute la verrerie devrait être lavée soigneusement avec de l'eau, puis avec une solution éthalonique d'acide chlorhydrique à environ 10 % (m/m) puis rincée avec de l'eau.

6 Échantillonnage et échantillons

Des instructions pour l'échantillonnage sont données dans l'EN 25667-2 et dans l'ISO 5667-3.

Les échantillons ne doivent pas être prélevés au travers d'une couche de mousse. Des bouteilles en verre propres, préalablement lavées avec du méthanol (4.5), doivent être utilisées pour le prélèvement et la conservation. Le refroidissement à 4 °C est recommandé pour une conservation de courte durée. L'addition d'un agent de conservation doit être envisagée si l'échantillon doit être conservé plus de 24 h. L'addition de 1 % (V/V) d'une solution de formaldéhyde à 40 % (V/V) convient pour des périodes de conservation allant jusqu'à quatre jours, alors qu'une saturation avec le chloroforme convient pour une conservation jusqu'à huit jours.

NOTE : Les échantillons pour analyse devraient être normalement exempts des matières en suspension pouvant être séparées par centrifugation. Cependant, il doit être gardé à l'esprit que, du fait de cette séparation, l'agent de surface adsorbé sur la matière en suspension ne sera pas dosé.

7 Mode opératoire

7.1 Concentration et séparation de l'agent de surface

Pour les types d'eau de matrices connues et/ou exemptes d'interférences, procéder comme indiqué en 7.4. Pour déterminer l'indice SABM total en présence de solides, procéder aussi comme indiqué en 7.4, bien que la récupération quantitative ne soit pas garantie en raison des effets de sorption. Pour le dosage de l'indice SABM dissous, utiliser le mode de concentration et de séparation suivant.

Les substances non tensioactives vis-à-vis du bleu de méthylène peuvent être causes d'erreurs dans la détermination au bleu de méthylène. Dans les eaux de surface et les autres types d'eau dont les composés sont inconnus, ou connus comme interférents, les agents de surface doivent être préalablement séparés par extraction (sublimation par un solvant). L'extraction est également recommandée pour concentrer de petites quantités d'agents de surface à partir des échantillons d'eau. Les matières en suspension doivent être séparées par centrifugation, mais l'agent de surface adsorbé sur la matière en suspension ne sera pas alors dosé.

Introduire un volume défini de l'échantillon pour laboratoire, jusqu'à 1 000 ml, dans l'appareil d'extraction (voir 5.3).

Placer l'appareil (5.3) sous une hotte bien ventilée afin d'éliminer les vapeurs d'acétate d'éthyle.

La séparation est améliorée par addition de chlorure de sodium. Si le volume de l'échantillon dépasse 500 ml, ajouter 100 g de chlorure de sodium, sous forme solide, et dissoudre en faisant passer un courant d'azote ou d'air dans l'échantillon. Si un échantillon de volume moins important est utilisé, dissoudre 100 g de chlorure de sodium dans 400 ml d'eau et ajouter cette solution à l'échantillon.

Si nécessaire, ajouter de l'eau jusqu'au niveau du robinet d'arrêt supérieur. Ajouter 100 ml d'acétate d'éthyle (4.2). Remplir le flacon laveur situé dans le courant de gaz (azote ou air) aux deux tiers avec de l'acétate d'éthyle. Faire passer un courant de gaz de 20 l/h à 50 l/h dans l'appareillage. L'emploi d'un débitmètre à section variable est recommandé. Le courant de gaz doit être réglé de manière que les phases demeurent séparées et qu'il n'y ait pas de turbulence à l'interface. Ainsi, le mélange des phases et de la solution d'acétate d'éthyle avec l'eau est-il limité. Arrêter le courant de gaz au bout de 5 min.

Si plus de 20 % (V/V) de la phase organique est perdu par dissolution dans la phase aqueuse, éliminer l'échantillon.

Verser toute la phase organique dans une ampoule à décanter. Toute trace d'eau apparaissant dans l'ampoule (cela ne devrait pas dépasser quelques millilitres) doit être versée à nouveau dans l'appareil d'extraction.

Filtrer la solution d'acétate d'éthyle sur papier filtre sec, en recueillant le filtrat dans un ballon de 250 ml. Ajouter à nouveau 100 ml d'acétate d'éthyle dans l'appareil d'extraction et faire passer à nouveau un courant d'azote ou d'air pendant 5 min. Séparer la phase organique comme indiqué précédemment, en utilisant la même ampoule à décanter, filtrer et ajouter au premier filtrat recueilli. Rincer le papier filtre et l'ampoule avec 25 ml d'acétate d'éthyle. Éliminer toute la solution d'acétate d'éthyle sur un bain d'eau sous la hotte. Pour accélérer le processus, faire passer un léger courant d'air sur la surface de la solution.

Dissoudre le résidu dans environ 5 ml de méthanol (4.5) et 50 ml d'eau. Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec de l'eau.

7.2 Essai à blanc

Pour chaque série d'échantillons, effectuer, parallèlement à la détermination, un essai à blanc en utilisant le terme zéro de la série des solutions d'étalonnage (voir 7.3). Soustraire l'absorbance interpolée, A_0 , de l'absorbance A_1 de l'échantillon.

Dans les conditions indiquées, l'absorbance A_0 du blanc ne doit pas dépasser 0,02 pour une couche de 10 mm ; sinon, l'appareillage et les réactifs doivent être soigneusement contrôlés.

7.3 Étalonnage

À partir de la solution étalon mère d'agent de surface (4.11), préparer une solution d'étalonnage en transférant 25 ml (à l'aide d'une pipette) de cette solution dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume avec de l'eau et mélanger.

La concentration de SABM exprimée comme ρ_x , en milligrammes par millilitre, dans cette solution d'étalonnage est donnée par l'équation :

$$\rho_x = \frac{mf_1}{V}$$

où :

m est la masse, en milligrammes, de l'échantillon de SABM (ester) utilisée pour la préparation de la solution étalon (4.11) ;

f_1 est le facteur de conversion de l'ester en SABM (sel de sodium de l'acide dodécyl sulfonique) (dans le cas présent, $f_1 = 1,0235$) ;

V est le facteur de correction du volume (dans le cas présent, $V = 20\,000$ ml).

Introduire 0,0 (terme zéro) ; 1,0 ; 2,0 ; 4,0 ; 6,0 et 8,0 ml de la solution d'étalonnage dans une série d'ampoules à décanter (de capacité 250 ml), diluer à 100 ml avec de l'eau et poursuivre comme indiqué en 7.4.

Mesurer l'absorbance de chacune des séries des solutions d'étalonnage, y compris le terme zéro, à une longueur d'onde de 650 nm dans des cuves de 10 mm à 50 mm. Établir une courbe d'étalonnage en portant l'absorbance en fonction de la masse, en microgrammes, de l'agent de surface étalon. Soustraire la valeur interpolée de l'essai à blanc (point d'intersection avec l'ordonnée), de chacune des valeurs de l'absorbance A_1 (7.2).

Procéder à un étalonnage une ou deux fois par mois, ou chaque fois que de nouveaux lots de produits chimiques sont utilisés.

Si l'étalonnage est fait avec l'un des agents de surface proposés en alternative (voir la note de 4.11), il faut utiliser les facteurs de conversion indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

| Agent de surface | Facteur de conversion, f_1 |
|--|------------------------------|
| Acide dodécylbenzène sulfonique, sel de sodium | 1,000 |
| Acide dodécane sulfonique-1, sel de sodium | 0,781 6 |
| Acide dodécane sulfurique-1, sel de sodium | 0,827 6 |
| Acide dioctyl sulfosuccinique, sel de sodium | 1,276 0 |

7.4 Dosage

Verser un volume défini de l'échantillon pour analyse, si nécessaire traité conformément à 7.1, dans une ampoule à décanter. Cette prise d'essai devrait contenir entre 20 µg et 200 µg de SABM. Pour les faibles valeurs de SABM, utiliser une prise d'essai inférieure à 100 ml, et diluer à 100 ml avec de l'eau. Ajouter 5,0 ml de la solution neutre de bleu de méthylène (4.8), 10 ml de la solution tampon (4.10) [mais cet ajout est inutile si l'on utilise une solution de bleu de méthylène préalablement extraite (4.8)] et 15 ml de chloroforme (4.3). Agiter doucement et régulièrement deux fois par seconde environ pendant 1 min, de préférence dans un plan horizontal. Laisser les couches se séparer aussi complètement que possible et agiter légèrement l'ampoule afin de déloger les gouttelettes des parois de l'ampoule.

Laisser décanter pendant 2 min, puis verser la plus grande partie possible de la phase chloroformique dans une deuxième ampoule à décanter, contenant 110 ml d'eau et 5,0 ml de la solution d'acide de bleu de méthylène (4.9). Agiter de manière uniforme mais pas trop fort pendant 1 min comme précédemment. Filtrer la phase chloroformique sur filtre de ouate de coton ou de laine de verre humidifié avec du chloroforme (4.3) en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de 50 ml. (Avec la ouate de coton, il peut y avoir une certaine absorption des surfactifs ; avec la laine de verre, l'eau peut ne pas être absorbée complètement.)

Répéter l'extraction des solutions alcaline et acide en utilisant une portion de 10 ml de chloroforme (4.3) pour l'extraction. Séparer la couche de chloroforme et filtrer, sur le même filtre, dans une fiole jaugée. Répéter l'extraction avec une autre portion de 10 ml de chloroforme et filtrer dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter au volume avec du chloroforme (4.3) et homogénéiser.

Pour chaque lot d'échantillons, effectuer l'extraction complète pour un essai à blanc sur 100 ml d'eau et sur l'une des solutions d'étalonnage (voir 7.3).

Avant chaque détermination, agiter le contenu de la fiole volumétrique, rincer la cuve trois fois avec l'extrait puis remplir la cuve.

Mesurer les absorbances pour les échantillons, les solutions d'étalonnage et l'essai à blanc au moyen d'un spectromètre, à 650 nm dans des cuves de 10 mm à 50 mm par rapport au chloroforme. Les mesurages comparatifs des absorbances des étalons doivent avoir été effectués dans des cuves de mêmes dimensions. Laver les cuves au chloroforme après chaque lecture.

Vérifier l'erreur fréquemment due à la cuve lors du mesurage de la différence des absorbances quand le chloroforme est employé dans les deux cuves et corriger toute erreur éventuelle. Si cette erreur augmente, nettoyer la cuve en l'immergeant dans de l'acide nitrique, rincer avec de l'eau et sécher avec de l'acétone et du chloroforme. Marquer une cuve et la réserver pour le chloroforme de référence.

Si l'absorbance de l'échantillon, mesurée dans des cuves de 10 mm, est inférieure à 0,1, répéter les mesurages d'absorbance des étalons, du blanc et de l'échantillon dans des cuves de 40 mm à 50 mm.

Si l'absorbance de l'étalon utilisé pour chaque série d'échantillons diffère significativement de la valeur lue sur la courbe d'étalonnage, répéter la méthode sur tous les échantillons et avec une gamme complète d'étalons.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

L'indice SABM en tant que la concentration en masse ρ_y , exprimée en microgrammes de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique par millilitre d'échantillon, est donné par l'équation :

$$\rho_y = \frac{(A_1 - A_0) f_2}{V_0}$$

où :

A_1 est l'absorbance de l'échantillon ;

A_0 est l'absorbance du blanc ;

f_2 est le facteur d'étalonnage, c'est-à-dire la masse de surfactif anionique en microgrammes de sel de sodium de l'acide dodécylbenzène sulfonique, qui, dans les conditions indiquées, donne une absorbance de 1,000 (évaluée d'après la courbe d'étalonnage) ;

V_0 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai prélevée pour la détermination conformément à 7.4. Tenir compte du prélèvement d'une partie aliquote (voir 7.1) ; dans ce cas, V_0 correspond au volume de la partie aliquote des 100 ml obtenue conformément à 7.1.

L'indice SABM peut également être déterminé d'après la courbe d'étalonnage (voir 7.3). La concentration en masse est calculée à partir de la masse, obtenue d'après la courbe d'étalonnage, des SABM dans la prise d'essai et du volume de celle-ci.

8.2 Fidélité

La fidélité, P , de la méthode peut être exprimée par l'équation :

$$P = 0,107 \rho_y + 0,008$$

où :

ρ_y est la concentration en masse de SABM, exprimée en microgrammes par millilitre.

À 0,1 µg/ml, l'écart-type relatif s est égal à ± 19 %.

9 Interférences

Des valeurs trop faibles de SABM peuvent être obtenues en présence de substances cationiques telles que les ammonium quaternaires et les protéines, qui forment des composés avec les agents de surface anioniques. Par exemple, si l'échantillon contient des agents de surface anioniques et cationiques, des composés stables ne réagissant pas au bleu de méthylène peuvent se former.

Des valeurs trop élevées de SABM peuvent être dues à des substances autres que les agents de surface anioniques formant des composés avec le bleu de méthylène solubles dans le chloroforme. Cette interférence est minimisée en purifiant les agents de surface de l'échantillon à l'aide d'acétate d'éthyle, les séparant ainsi des substances non tensioactives (voir 7.1).

Théoriquement, tout composé contenant un seul groupe fortement anionique et une portion hydrophobe est susceptible de former un composé extractible associé ioniquement avec le cation bleu de méthylène. Les sulfates organiques, les sulfonates, carboxylates, phénols et des anions minéraux tels que les cyanates, les nitrates, les thiocyanates et les sulfures peuvent être actifs vis-à-vis du bleu de méthylène. Il a été montré que les composés courants des eaux d'égouts et les effluents comprenant de l'urée, de l'ammoniac et des nitrates de même que des stabilisants tels que le formaldéhyde et le chlorure de mercure (II) ne présentent pas d'interférence. Toutefois, toutes les matières interférentes naturelles ne peuvent pas être éliminées, c'est pourquoi il est préférable de qualifier les produits détectés en tant qu'indice au bleu de méthylène (SABM).

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) identification de l'échantillon ;
- b) référence de la méthode utilisée ;
- c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés ;
- d) tous les détails particuliers relevés au cours du dosage ;
- e) toutes opérations non spécifiées dans cette norme ou considérées comme facultatives.

Dimensions en millimètres

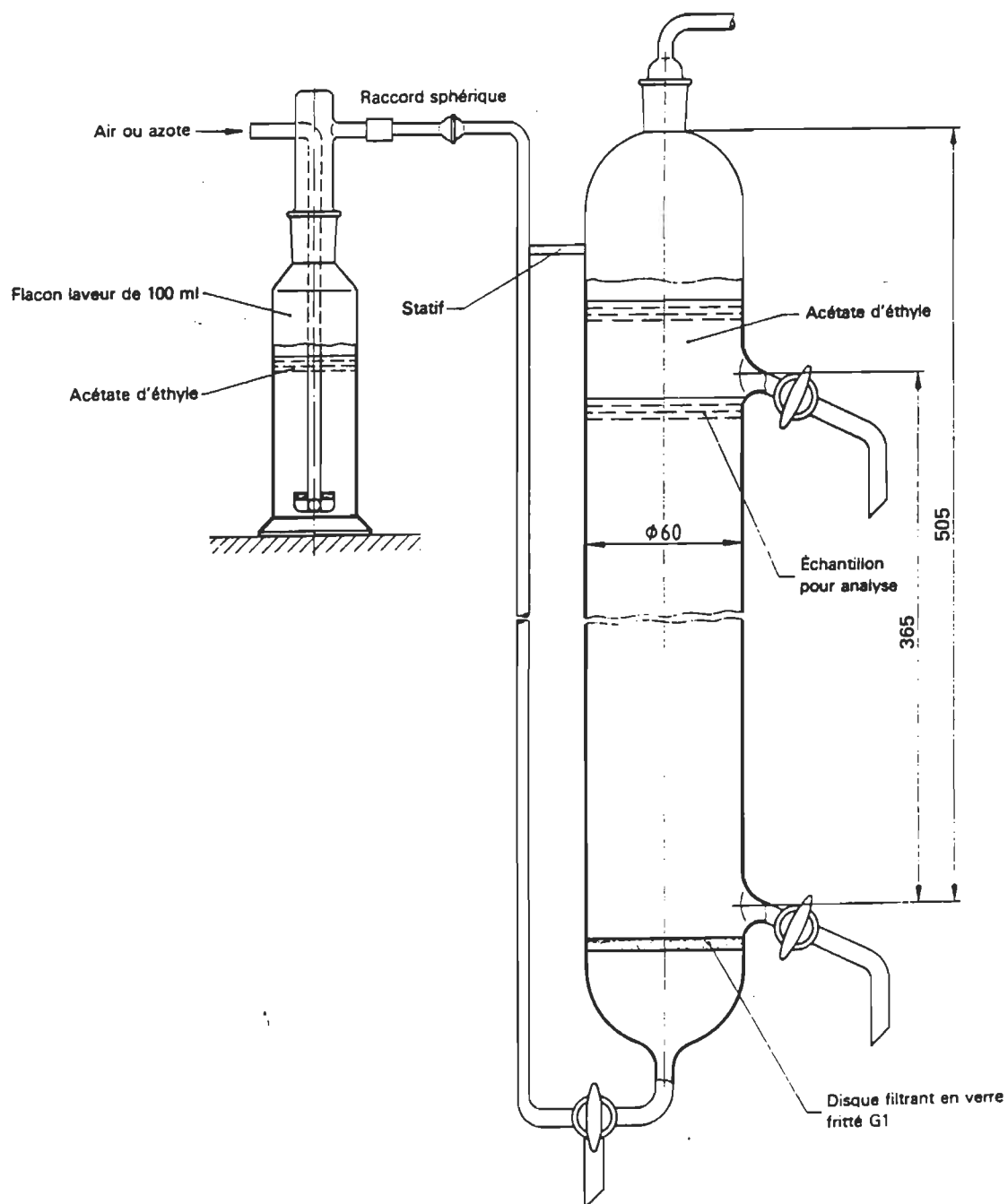
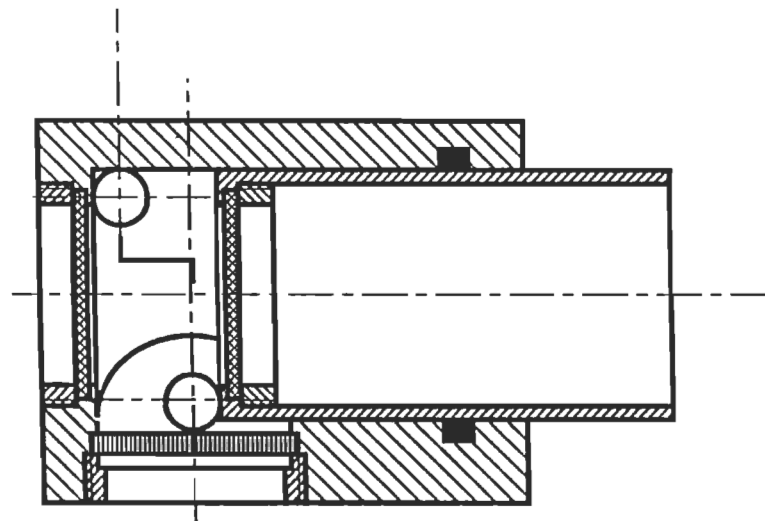
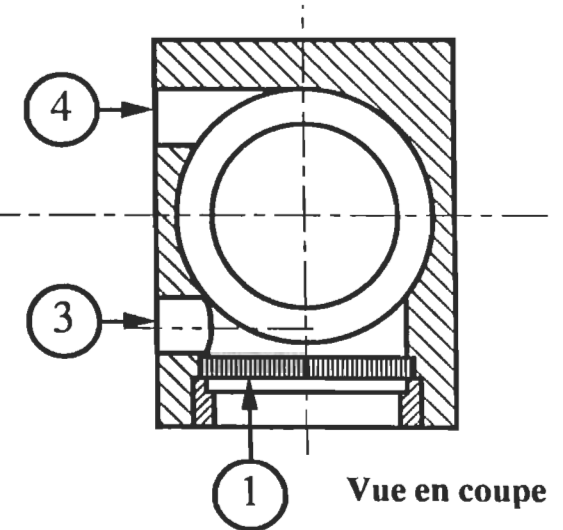
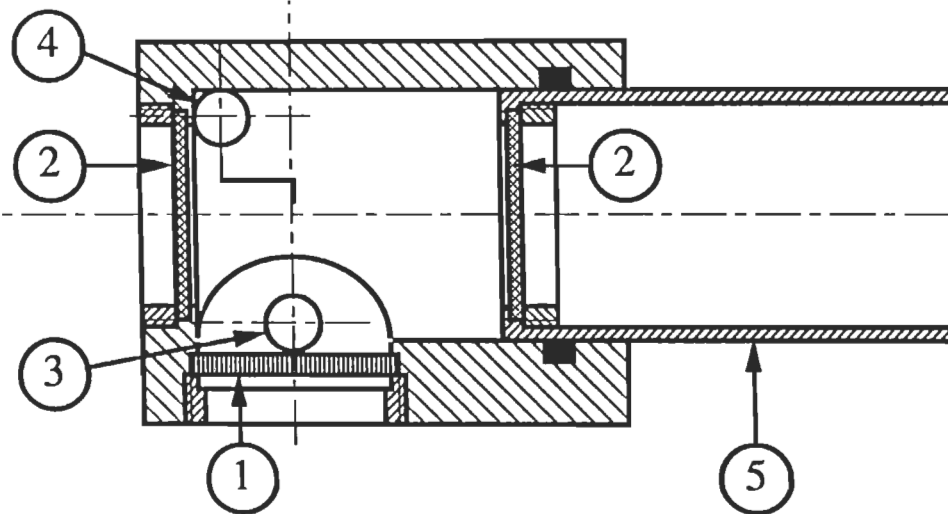


Figure 1 : Appareil d'extraction en courant gazeux
(voir la note en 5.3), $V = 1$ l

ANNEXE III

Cellule à circulation à ultrasons et à trajet optique variable



| Repère | Désignation |
|--------|--|
| ① | Transducteur piézoélectrique à ultrasons |
| ② | Hublots en quartz |
| ③ | Orifice d'entrée de l'effluent à analyser |
| ④ | Orifice de sortie |
| ⑤ | Fourreau coulissant pour ajuster le trajet optique |

Cellule à circulation à ultrasons et à trajet optique variable

ANNEXE IV

Valeurs de la courbe d'étalonnage

Valeurs de la courbe d'étalonnage du DBS de la méthode UV

| Conc. µg/L | Abs*223 Allen |
|------------|---------------|
| 100 | 0,003 |
| 200 | 0,006 |
| 300 | 0,009 |
| 400 | 0,012 |
| 500 | 0,015 |
| 600 | 0,017 |
| 700 | 0,020 |
| 800 | 0,023 |
| 900 | 0,026 |
| 1000 | 0,029 |

$$R^2 = 0,9995$$

$$\text{Abs*223} = [\text{DBS}] \bullet 2,8154 \text{ E-05} + 0,00040$$

Valeurs de la courbe d'étalonnage du PGE de la méthode UV

| conc.mg/L | Abs*232 Allen |
|-----------|---------------|
| 250 | 0,82 |
| 100 | 0,332 |
| 50 | 0,175 |
| 25 | 0,088 |
| 10 | 0,04 |
| 5 | 0,025 |

$$R^2 = 0,999975$$

$$\text{ABS*}_{232} = [\text{PGE}] \bullet 3,2458 \text{ E-03} + 0,0086$$

ANNEXE V

Résultats des dosages au SABM et par la méthode UV

Résultats des dosages de SABM et par la méthode UV

Ajouts dosés de DBS dans un effluent domestique synthétique

| Ajout µg/L | Conc. µg/L |
|------------|------------|
| 0 | 65 |
| 200 | 179 |
| 400 | 376 |
| 600 | 694 |
| 800 | 836 |
| 1000 | 1084 |

Ajouts de DBS dans une eau naturelle

| Ajout µg/L | Conc. µg/L |
|------------|------------|
| 0 | -3 |
| 200 | 200 |
| 400 | 429 |
| 600 | 645 |
| 800 | 808 |
| 1000 | 991 |

Ajouts de DBS dans une eau résiduaire urbaine épurée

| Ajout µg/L | Conc. µg/L |
|------------|------------|
| 0 | 86 |
| 200 | 215 |
| 400 | 469 |
| 600 | 688 |
| 800 | 803 |
| 1000 | 1062 |

Corrélation entre MBAS et la détermination UV des ABS dans le rejet au Rhône des effluents

| MBAS | Correc. 209 |
|------|-------------|
| 172 | 180 |
| 312 | 303 |
| 67 | 162 |
| 74 | 95 |
| 150 | 170 |
| 167 | 105 |
| 359 | 369 |
| 343 | 352 |
| 287 | 431 |
| 370 | 536 |
| 138 | 138 |
| 42 | 24 |
| 251 | 239 |
| 49 | 73 |
| 227 | 42 |

Bilan 24 heures de concentration en détergents

| [ABS] UV | MBAS |
|----------|------|
| 280 | 155 |
| 225 | 186 |
| 217 | 214 |
| 306 | 272 |
| 348 | 295 |
| 247 | 319 |
| 347 | 340 |
| 294 | 334 |
| 256 | 297 |
| 277 | 326 |
| 262 | 299 |
| 262 | 323 |
| 235 | 246 |
| 215 | 240 |
| 244 | 193 |
| 263 | 231 |
| 278 | 216 |
| 258 | 191 |
| 243 | 220 |
| 201 | 248 |
| 187 | 208 |
| 105 | 94 |
| 93 | 79 |
| 95 | 92 |

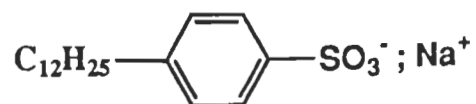
Ajouts de PGE dans une eau grise clarifiée

| Ajouts (mg/L) | Conc. (mg/L) |
|---------------|--------------|
| 0 | -2,6305 |
| 10 | 7,2552 |
| 15 | 16,2914 |
| 20 | 18,0009 |
| 25 | 22,5721 |

ANNEXE VI

Dodécylbenzène sulfonate de sodium et Nonylphényl polyéthylène glycol

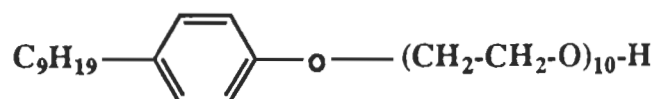
Dodécylbenzène sulfonate de sodium



masse moléculaire : 325 g/mole

absorptivité à 223 nm : 12 500 l/mol cm

Nonylphényl polyéthylène glycol



masse moléculaire : 660 g/mole

absorptivité à 223 nm : 9500 l/mol cm

ANNEXE VII

LES ULTRASONS COUPLÉS À L'ABSORPTION UV POUR LA MÉTROLOGIE DE L'EAU

LES ULTRASONS COUPLÉS A L'ABSORPTION UV POUR LA MÉTROLOGIE DE L'EAU

Une onde vibratoire qui a une fréquence supérieure à celle perceptible par l'oreille humaine (plus grande que 16 kHz), est appelée ultrason.

L'origine des ultrasons date de 1880, où Pierre et Marie Curie observent qu'un morceau de quartz se charge d'électricité lorsqu'il est soumis à une pression mécanique. La conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique se nomme "effet piézoélectrique direct", tandis qu'à l'inverse, la conversion d'énergie électrique en énergie mécanique se nomme "effet piézoélectrique inverse" (1). En 1917, Langevin fabrique son triplet : constitué de deux lamelles d'acier collées sur une lamelle de quartz. Lorsque le triplet est soumis à un champ électrique, il vibre et une onde ultrasonore est produite. Richard et Loomis firent l'oxydation des ions iodure en iode à l'aide d'ondes ultrasonores en 1927 : les effets chimiques des ultrasons voient le jour (2). Depuis cette découverte, l'utilisation des ultrasons s'accroît : nous les retrouvons dans plusieurs applications industrielles comme le nettoyage, la soudure, la stérélisation, la filtration, l'atomisation, le dégazage, nous les retrouvons aussi dans la sonochimie (synthèse ou destruction de produits chimiques), comme la décomposition des tétrachlorures de carbone (3,4) et des phénols (2), et la sonoluminescence (1).

1 La sonochimie

Depuis quinze ans, la sonochimie a connu un regain d'intérêt. En effet, il a été montré que certaines réactions chimiques classiques étaient accélérées par les ultrasons et que des espèces radicalaires étaient formées. Ainsi,

l'application des ondes ultrasonores à la destruction de composés toxiques apparaît comme une nouvelle méthode de dépollution des eaux, qui peut être également utilisée pour la mise au point d'une méthode d'analyse de polluants par couplage à l'absorptiométrie UV multi-longueur d'onde.

1.1 Application des ultrasons au traitement des eaux

L'application des ultrasons pour détruire des molécules en solution aqueuse a débuté dans les années 50. Le tout a commencé avec la libération de chlore lors de l'irradiation ultrasonore de solution aqueuse de tétrachlorure de carbone. Quelques années après, la coupure de cycles aromatiques ou d'hétérocycle (benzène, bromobenzène, phénol, pyridine, et pyrrole) avec la production d'acétylène.

L'effet des gaz dissous a ensuite été montré. L'acétylène est produit sous atmosphère d'argon alors que le dioxyde de carbone est formé sous atmosphère d'oxygène (2).

1.2 Le phénol

L'attention s'est focalisée sur la dégradation sonochimique du phénol dans l'eau car il est l'un des polluants les plus courant dans les rejets industriels et il est résistant à un traitement biologique à forte concentration.

Le phénol est un composé toxique vis à vis de nombreux organismes vivants. Il apparaît dans beaucoup d'effluents aqueux car il est très utilisé dans l'industrie chimique et nous le retrouvons dans leurs effluents : industrie

pharmaceutique, en papeterie, industrie des matières plastiques, fabrication de détergents, raffinage des pétroles.

A forte concentration, il peut être éliminé par extraction à la vapeur en milieu alcalin ou par extraction liquide-liquide. A concentration moyenne, un traitement biologique aérobie est efficace. A faible concentration, différents procédés ont été testés en laboratoire comme l'ozonation catalysée, la photocatalyse hétérogène ou des méthodes à haute température et forte pression (procédés d'oxydation en phase aqueuse par l'oxygène moléculaire, le peroxyde d'hydrogène). Pour l'instant, le coût de tels traitements est élevé et, à part l'ozonation, aucune de ces méthodes n'a été appliquée à l'échelle industrielle (2).

1.3 Dégradation sonochimique du phénol

Chen (1966) a montré qu'un procédé ultrasonore à haute fréquence (800 kHz) est plus efficace qu'un procédé classique à basse fréquence (25 ou 55 kHz) pour la dégradation sonochimique du phénol (2).

Dernièrement, Okouchi (1992) a fait une étude sur l'effet de la variation de la fréquence sur la vitesse de disparition du polluant pour obtenir une fréquence optimale de dégradation à 200 kHz. La vitesse de réaction est accélérée dans l'oxygène et les intermédiaires détectés sont l'hydroquinone et le cathécol. On rapproche le mécanisme de dégradation à celui de l'oxydation du phénol par l'ozone (2).

Serpone (1992) a fait une étude sur l'oxydation sonochimique du phénol à 20 kHz d'un point de vue cinétique et mécanistique. La disparition du phénol

suivrait une loi cinétique d'ordre zéro. Les intermédiaires formés sont l'hydroquinone et le cathécol à pH 5,5 plus le benzoquinone à pH 3. Ces résultats confirment le rôle important joué par les radicaux OH^\bullet lors des processus de dégradation du phénol (2).

C'est après une étude de Berlan (1994) qu'un mécanisme réactionnel a été proposé qui aboutit à une formation d'acide formique, d'acide propanoïque et d'acide carbonique.

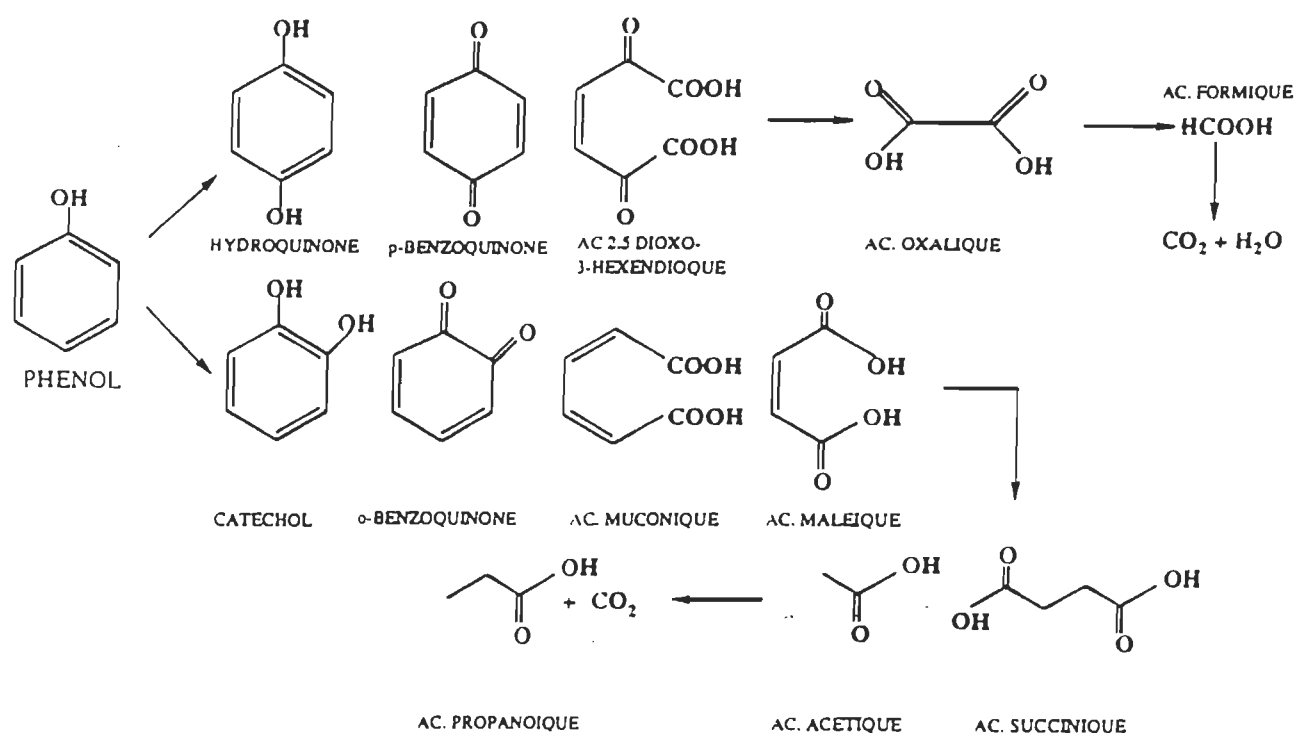


FIGURE 1 Mécanisme réactionnel de la dégradation du phénol par les ultrasons (2)

Dans de récentes recherches, on montre que la vitesse de dégradation sonochimique du phénol reste relativement lente à sa fréquence maximale (200 kHz) et que les intermédiaires détectés sont des composés aromatiques

hydroxylés (hydroquinone, et cathécol). Le couplage ozone/ultrasons a été tenté. On montre que les ultrasons n'accélèrent pas la vitesse de disparition du phénol durant son ozonation, par contre ce couplage permet une minéralisation totale des intermédiaires d'ozonation du phénol. La quantité d'ozone nécessaire pour la minéralisation est abaissée lors d'une élévation de fréquence (800 kHz). Ce couplage apparaît comme un nouveau procédé d'oxydation avancée prometteur (2).

L'application des ultrasons à la dégradation de polluants est une méthode polyvalente de traitement des effluents aqueux. Les molécules volatiles sont complètement minéralisées sous l'action des ondes ultrasonores.

Il apparaît donc que la mesure absorptiométrique UV multi-longueur d'onde sur des échantillons bruts et des échantillons soumis aux ultrasons permettrait, par couplage à des mesures conductimétriques et/ou par électrodes ioniques sélectives, de développer de nouvelles méthodes de contrôle en continu des molécules organiques halogénées telles que les chlorophénols.

Bibliographie

1. Crawford, A.E., "Technique des ultrasons", Dunad, Paris, (1959).
2. Francony, A., "Etude comparative à différentes fréquences de la dégradation induite par ultrasons du tétrachlorure de carbone et du phénol, couplage du procédé avec l'ozonation", Ph.D., Thèse, Université de Savoie, France, (1995).
3. Inazu, K., Nagata, Y., Maeda, Y., "Decomposition of chlorinated hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation", Chemistry letters, 57-60 (1993).

4. Alippi, A., Cataldo, F., Galbato, A., "Ultrasound cavitation in sonochemistry : decomposition of carbon tetrachloride in aqueous solutions of potassium iodide", *Ultrasonics*, 30 (03) : 148-151 (1992).